



Morphologie et énergétique des surfaces vicinales de métaux de transition

Cyrille Barreteau

► To cite this version:

Cyrille Barreteau. Morphologie et énergétique des surfaces vicinales de métaux de transition. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. <tel-00006882>

HAL Id: tel-00006882

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006882>

Submitted on 14 Sep 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité: PHYSIQUE

Cyrille BARRETEAU

Morphologie et énergétique
des surfaces vicinales de métaux de transition

Soutenue le 7 septembre 2004 devant la Commission d'examen

Rapporteurs: Guy Trégia
 Enrique Garcia-Michel
 François Ducastelle

Examineurs: Marie-Catherine Desjonquères
 Jean-Jacques Métois
 Alberto Pimpinelli (Président)
 William Sacks

CV

Cyrille Barreteau

Né le 23/08/1967

Age : 36 ans

Nationalité : Française

Adresse Personnelle

41 rue de la Fontaine Grelot,

Bat. 22

92340 Bourg la Reine

email : cyrille_barreteau@yahoo.fr

Adresse Professionnelle

CEA Saclay

DSM/DRECAM/SPCSI

Bat. 462

91191 Gif sur Yvette

email : cbarreteau@cea.fr

Formation Universitaire

- 91-95** **Doctorat** en physique de l'Université Paris 6, obtenu avec félicitations du Jury.
90-91 **DEA** de physique des matériaux (Paris 6) et **diplôme d'ingénieur** de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Expérience de Recherche

- 98-04** **Poste permanent** de chercheur au **CEA Saclay**, au sein du Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces (**SPCSI**), dans le groupe de Modélisation des Surfaces, Interfaces et Nanostructures (**MSIN**).
00-01 Séjour d'un an au CEA Grenoble au sein du Service SP2M dans le groupe de simulation.
97-98 **Post-doctorat** dans le groupe de Erio Tosatti (**SISSA**, Trieste) : *Etude de la transition de phase $(3 \times 3) \leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ du système Sn/Ge(111).*
95-97 **Post-doctorat** au CEA Saclay dans le groupe de Marie-Catherine Desjonquères : *développement d'une nouvelle méthode de liaisons fortes en base spd pour la description des propriétés énergétiques, électroniques et magnétiques des métaux de transition.*
91-95 **Thèse de doctorat** à l'ONERA, sous la direction de François Ducastelle : *étude théorique de la propagation des électrons rapides dans les alliages, application à la microscopie électronique en transmission.*
91 **Stage de DEA** de 3 mois au laboratoire de Physique des Solides sur *l'étude théorique du spectre vibrationnel de structures unidimensionnelles aperiodiques.*

Encadrement

- 2003** Stage post-doctoral de C. Marinica sur la modélisation de la croissance Cu/Cu(111) (co-encadrement avec M.C. Desjonquères et D. Spanjaard)
99-02 Thèse de F. Raouafi sur les propriétés énergétiques et la structure électronique et vibrationnelle des surfaces vicinales (co-encadrement avec M.C. Desjonquères et D. Spanjaard)
94-95 Stage de DEA sur la modélisation en microscopie électronique (co-encadrement avec F. Ducastelle).

Enseignement

- 99-04** **Tutorats** de mathématiques en Première et Deuxième année de l'ESPCI dans le cadre du cours "Méthodes Mathématiques" de Elie Raphaël (Collège de France).
2001 **Cours** sur la méthode des liaisons fortes à l'école européenne "State of the art simulations in electronic structure and total energy for surface science", Cargèse (19 février-3 mars 2001).
1994 **Cours** sur la microscopie électronique à l'École Polytechnique.
92-93 **Enseignement** de mathématiques à l'ESIEE (école d'ingénieurs en électronique et informatique).

Organisation de manifestations scientifiques

- 2003** Organisation d'un atelier de printemps français de "*Physique des surfaces et nanostructures*", d'une semaine à Cargèse, en collaboration avec Marie-Catherine Desjonquères, Daniel Spanjaard et Hervé Ness.
- 2002** Organisation de la journée des thésards du SPCSI.
- 2001** Organisation de l'école européenne de physique "*State of the art simulations in electronic structure and total energy for surface science*", de 2 semaines à Cargèse, en collaboration avec Marie-Catherine Desjonquères et Daniel Spanjaard.
- 1999** Organisation de la journée des thésards du SPCSI.

Collaborations Scientifiques

- Collaboration avec le groupe de Dimitris Papaconstantopoulos au NRL (Naval Research Laboratory, Washington DC) sur le développement de nouvelles méthodes de liaisons fortes.
- Collaboration avec Andrzej Oleś de l'université de Cracovie (Pologne) sur le développement de nouveaux modèles de magnétisme itinérant pour les métaux de transition.
- Collaboration avec Christophe Ramseyer de l'université de Besançon sur les propriétés des nanofils déposés sur les surfaces vicinales.
- Collaboration avec Laurent Provaille du CEA Saclay (SRMP) sur le développement de codes Monte Carlo Cinétique pour la modélisation de la croissance Cu/Cu(111).
- Collaboration avec Ricardo Guirado-Lopez de l'université de San Luis Potosi (Mexique) sur le magnétisme de petits agrégats de métaux de transition.

Referee

J'ai été plusieurs fois referee des revues suivantes : Physical Review B, Surface Science, Ultramicroscopy, Philosophical Magazine A, Physics Letters A.

J'ai également été chargé de l'évaluation d'un projet de 3 ans soumis à la National Science Foundation intitulé "*Magnetism and Spectroscopy of Transition Metal Clusters.*" pour un budget de 550k\$

Programmes scientifiques

Participation au programme "Matériaux" du CNRS "*Auto-assemblage de matériaux nanostructurés*" sur le projet "*Nanostructuration contrôlée de l'adsorption et de la co-adsorption d'espèces magnétiques sur des surfaces vicinales*". Ce programme a regroupé des équipes des laboratoires du GPS (Paris 6 et 7), LOS (Paris 6), LPS (Paris 11), SPCSI (CEA Saclay) et LPM (Besançon) et a été doté d'un budget de 230 kF.

Séminaires et Conférences

Séminaires

- Séminaire invité au Naval Research Laboratory (Washington DC, 2002) : “Vicinal Surfaces”.
- Séminaire au CEA Grenoble (2001) : “*Etude des propriétés électroniques, magnétiques et structurales des surfaces et agrégats de métaux de transition, par une méthode de liaisons fortes spd*”.
- Séminaire au LEM/ONERA (2001) : “*Etude des propriétés électroniques, magnétiques et structurales des surfaces et agrégats de métaux de transition, par une méthode de liaisons fortes spd*”.
- Séminaire au Norsk-Hydro (Norvège, 1999) : “*Tight-binding method for the study of electronic structure and magnetism of transition metals*”.
- Séminaire à l’université Chalmers de Malmö (1996), “*spd tight-binding models for transition metals*”.
- Séminaire invité à l’Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1993), “*Weak Beam studies of anti-phase boundaries*”.
- Séminaire invité au National Institute of Standards and Technology (Washington DC, 1994), “*diffusion of high energy electrons in disordered alloys*”.

Congrès

- Présentation orale à la conférence “satellite” du congrès ECOSS 22 “*Fundamentals and Practical Applications of Surface Diffusion*” (Trest, République Tchèque, septembre 2003) : “*Energetics and surface diffusion of Cu adatoms on Cu(111) in the presence of defects*”. M-C. Marinica, C. Barreateau, M-C. Desjonquères and D. Spanjaard.
- Poster à ECOSS 22 (Prague, septembre 2003) : “*Energetics and surface diffusion of Cu adatoms on Cu(111) in the presence of defects*”. M-C. Marinica, C. Barreateau, M-C. Desjonquères and D. Spanjaard.
- Poster à l’atelier de printemps de Cargèse “*Physique des surfaces et nanostructures*” : “*Stabilité des surfaces vicinales*”. M-C. Desjonquères, D. Spanjaard, C. Barreateau and F. Raouafi
- Conférence invitée au congrès International ICSFS (Marseille 2002) : “*Stability of transition metal vicinal surfaces from their electronic and vibrational structures*”. M-C. Desjonquères, D. Spanjaard, C. Barreateau and F. Raouafi.
- Présentation orale au congrès International ICSFS (Marseille 2002) : “*The vibrations of vicinal surfaces of Copper and their influence on the step energies*”. M-C. Desjonquères, C. Barreateau, F. Raouafi and D. Spanjaard.
- Poster au congrès ECOSS 21 (Malmö, Suède 2002) : “*Stability of Metal Vicinal Surfaces*”. C. Barreateau, F. Raouafi, M-C. Desjonquères and D. Spanjaard.
- Poster au congrès NANO2002 (Porquerolles) : “*Stability of Metal Vicinal Surfaces*”. M-C. Desjonquères, D. Spanjaard, C. Barreateau and F. Raouafi.
- Présentation orale au congrès ECOSS 20 (Cracovie, 2001) : “*The phonon spectra of low and high index surfaces of copper*”. F. Raouafi, C. Barreateau, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard.
- Poster au congrès ECOSS 20 (Cracovie, 2001) : “*Formation energy of steps and kinks on vicinal surfaces of FCC transition metals*”. F. Raouafi, C. Barreateau, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard.

- Présentation orale au congrès ECOSS 19 (Madrid, Espagne 2000) : “*Step energies and step-step interactions on vicinal surfaces of Rh and Pd*”. F. Raouafi, C. Barreteau, M-C. Desjonquères and D. Spanjaard.
- Poster au congrès ECOSS 19 (Madrid, 2000) : “*The competition between icosahedral and cuboctahedral symmetry in Rh and Pd clusters*”. C. Barreteau, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard.
- Présentation orale au congrès EMRS 1999 : “*A new spd tight-binding model of magnetism in transition metals*”. C. Barreteau, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard.
- Poster au congrès EMRS 1999 : “*Energy of defects on surfaces of copper*”. B. Salanon, C. Barreteau, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard.
- Présentation orale au SEMAT99 : “*Une nouvelle méthode de liaisons fortes spd pour l’étude du magnétisme des métaux de transition*”. C. Barreteau, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard.
- Poster au SEMAT99 : “*Transition structurale cuboctaèdre-icosaèdre dans les agrégats de Rh et Pd*”. C. Barreteau, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard.
- Présentation orale au congrès ICSS10 (Birmingham 1998) : “*Ab-initio calculations for the CDW state of Sn/Ge(111)*”. S. Scandolo, C. Barreteau, G. Santoro, G.L. Chiarotti, S. Serra and E. Tosatti.
- Présentation orale au congrès ICSS10 (Birmingham 1998) : “*Electronic structure and energetics of transition metal surfaces and clusters from a new spd tight-binding method*”. C. Barreteau, D. Spanjaard and M.C. Desjonquères.
- Conférence invitée au congrès Européen de microscopie électronique (Dublin 1996), “*Diffusion of high-energy electron in disordered alloys.*” C. Barreteau, F. Ducastelle.
- Présentation oral au congrès mondial de microscopie électronique (Paris 1994), “*Weak beam study of antiphase boundaries in FeAl₂7% as a function of temperature.*” C. Barreteau, F. Ducastelle.

Liste de Publications

Thèse

- T *Etude théorique de la propagation des électrons rapides dans les alliages : application à la microscopie électronique en transmission.* C. Barreateau, thèse de doctorat de l'université Paris 6 (1995).

Articles dans des revues avec comité de lecture

- P1 *The orthogonalized plane-wave method applied to the calculation of dynamical effects in electron diffraction.* C. Barreateau and F. Ducastelle, *Ultramicroscopy* **57**, 11-15 (1995).
- P2 *Quantitative transmission electron microscopy in substitutionally disordered alloys.* C. Barreateau and F. Ducastelle, *Physical Review Letters* **75**, 284 (1995).
- P3 *Critical Behavior of antiphase boundaries in FeAl₂₇% close to DO₃-B₂ phase transition.* D. Le Floch, A. Loiseau, C. Ricolleau, C. Barreateau, R. Caudron F. Ducastelle and J.M. Pénisson, *Physical Review Letters* **81**, 2272 (1998).
- P4 *Electronic structure and total energy of transition metals from an spd tight-binding method : application to surfaces and clusters of Rh.* C. Barreateau, D. Spanjaard and M.C. Desjonquères, *Physical Review B* **58**, 9721 (1998).
- P5 *spd tight-binding model of magnetism in transition metals : Application to Rh and Pd clusters and slabs.* C. Barreateau, R. Guirado-López, D. Spanjaard, M.C. Desjonquères and A.M. Oleś, *Physical Review B* **61**, 7781 (2000).
- P6 *Theoretical study of the icosahedral to cuboctahedral structural transition in Rh and Pd clusters.* C. Barreateau, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard, *European Physical Journal D* **11**, 395 (2000).
- P7 *Growth of compositional-modulated Ag/Co wires on Pt(997).* P. Gambardella, M. Blanc, K. Kuhnke, K. Kern, F. Picaud, C. Ramseyer, C. Girardet, C. Barreateau, D. Spanjaard and M.C. Desjonquères. *Physical Review B* **64**, 045404 (2001).
-
- P8 *Stability of metal vicinal surfaces revisited.* M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, C. Barreateau and F. Raouafi, *Physical Review Letters* **88**, 056104 (2002).
- P9 *Energetics of stepped and kinked surfaces of Rh, Pd and Cu from electronic structure calculations.* F. Raouafi, C. Barreateau, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard. *Surface Science* **505** (2002) 183.
- P10 *Stability of vicinal metal surfaces : from semi-empirical potentials to electronic structure calculations.* F. Raouafi, C. Barreateau, D. Spanjaard and M.C. Desjonquères. *Physical Review B* **66**, 045410 (2002).
- P11 *The phonon spectra and vibrational thermodynamical properties of Cu vicinal surfaces.* C. Barreateau, F. Raouafi, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard. *Surface Science* **519** (2002) 15.
-
- P12 *Effects of intersite Coulomb interactions on ferromagnetism : Application to Fe, Co and Ni.* C. Barreateau, M.C. Desjonquères, A.M. Oleś and D. Spanjaard. *Phys. Rev. B* **69**, 064432 (2004).
- P13 *Strain-induced omega phase in titanium films on Al₂O₃(0001).* E. Sondergard, O. Kerjan, C. Barreateau, J. Jupille. *Surface Science* **559**, 131 (2004)
- P14 *Influence of short range adatom-adatom interactions on the surface diffusion of Cu on Cu(111).* M-C. Marinica, C. Barreateau, M-C. Desjonquères and D. Spanjaard. *Physical Review B* **70**, 075415 (2004).
- P15 *Comparative study of ab-initio and tight binding electronic structure calculations applied to Platinum surfaces.* S. Baud, C. Ramseyer, G. Bihlmayer, S. Blügel, C. Barreateau, M.C. Desjonquères, D. Spanjaard and N. Bernstein, *Soumis à Phys. Rev. B*.

Articles “invités” dans des revues avec comité de lecture

- PI1** *Modelisation of transition metal vicinal surfaces : energetics, vibrations and stability.* C. Barreateau , F. Raouafi, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard. J. Phys : Condens. Matter 15 S3171 (2003). (Special Issue on vicinal surfaces).

Actes de conférence dans des revues avec comité de lecture

- PC1 *Weak beam study of antiphase boundaries in FeAl27% as a function of temperature.* C. Barreateau, A. Loiseau, C. Ricolleau and F. Ducastelle, Journal de Physique IV (France) 4 Colloque de métallurgie **C3** page 65 (1994).
- PC2 *Experimental study by transmission electron microscopy of antiphase boundaries in FeAl27% close to DO3→B2 order phase transition.* D. Le Floch, C. Barreateau and A. Loiseau. Journal de Physique IV (France) 6, Colloque de métallurgie **C2-177** (1996).
- PC3 *Electronic structure and energetics of transition metal surfaces and clusters from a new spd tight-binding method.* C. Barreateau, D. Spanjaard and M.C. Desjonquères, Surface Science **433-435**, 751 (1999).
- PC4 *Energy of defects on surfaces of Copper.* B. Salanon, C. Barreateau, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard. Computational Material Science **17** (2000) 269.
- PC5 *A new spd tight-binding model of magnetism in transition metals.* C. Barreateau, R. Guirado-López, M.C. Desjonquères, D. Spanjaard and A.M. Oleś. Computational Material Science **17** (2000) 211.
- PC6 *Step energies and step-step interactions on vicinal surfaces of Rh and Pd.* F. Raouafi, C. Barreateau, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard, Surface Science **482-485**, 1413 (2001).
- PC7 *The phonon spectra of low and high index surfaces of copper.* F. Raouafi, C. Barreateau, M.C. Desjonquères and D. Spanjaard. Surface Science **507-510** (2002) 748.

Articles dans des revues de vulgarisation scientifique

- PV1 *Modélisation des Surfaces, Interfaces et Nanostructures.* M.C. Desjonquères, D. Grempel, H. Ness, C. Barreateau et D. Spanjaard. Clés du CEA no 47, janvier 2003.

Préface

L’habilitation à diriger des recherches est l’occasion de faire le bilan des premières années de carrière scientifique et d’en présenter de manière synthétique certains aspects les plus significatifs. Plutôt que de faire une présentation exhaustive des différents domaines que j’ai abordés, j’ai préféré faire un choix et suivre une ligne directrice précise en replaçant ces travaux dans un contexte plus général. Les résultats présentés dans mon manuscrit correspondent à quatre publications récentes : **P8, P9, P10, P11**, dont le contenu est présenté également de manière plus concise dans l’ article de revue **P11** sur les surfaces vicinales.

C’est aussi l’occasion pour moi de remercier les personnes qui ont contribué à mon parcours scientifique. Quoi qu’en pensent certains la recherche scientifique nécessite une stabilité et un développement sur la durée, qui ont été rendus possibles grâce à mon embauche au sein du CEA Saclay en juin 1998. Je tiens donc à remercier tout particulièrement Marie-Catherine Desjonquères et Georges Lozes (chef de Service à l’époque du SRSIM, ex SPCSI) pour avoir soutenu très fort mon entrée au CEA.

Mais avant tout je voudrais exprimer ma reconnaissance aux personnes qui ont forgé ma carrière scientifique, en d’autres temps on aurait parlé de mentors, mais leur modestie me porte à penser qu’ils n’apprécieraient pas ce qualificatif. J’ai eu la chance tout d’abord d’effectuer ma thèse avec François Ducastelle qui a fait naître mon goût pour la recherche scientifique, et ensuite d’effectuer un post-doctorat avec Marie-Catherine Desjonquères et Daniel Spanjaard dont la rigueur scientifique, l’enthousiasme et la gentillesse sont un moteur précieux pour aller de l’avant. Notre collaboration a été, il me semble, très fructueuse et c’est un plaisir de continuer à travailler ensemble depuis mon embauche en 1998.

La recherche se construit aussi par des échanges scientifiques qui n’aboutissent pas nécessairement à des résultats tangibles mais font progresser le cheminement scientifique. C’est donc avec plaisir que je remercie Ricardo Guirado-Lopez dont la bonne humeur et l’enthousiasme de “magnétiseur” hors pair n’ont pas d’égal. Merci également à Luc Barbier pour nos très nombreuses discussions scientifiques sur les surfaces vicinales dont il connaît les moindres recoins, et à Ludovic Douillard et Laurent Provile pour notre collaboration très agréable et enrichissante afin d’élucider le mystère des triangles du cuivre...

J’ai aussi eu le plaisir de faire un séjour prolongé dans le groupe de Erio Tosatti (6 mois), le groupe de simulation de Frédéric Lançon au CEA Grenoble (1an) et le groupe de Dimitris Papaconstantopoulos au NRL (1 mois). Je les remercie ainsi que les membres de leurs groupes (Sandro Scandolo, Thierry Deutsch, Luc Billard, Noam Bernstein) pour la bonne atmosphère de travail, et les discussions fructueuses.

Mais le rôle d’un chercheur en physique est également de former de nouveaux étudiants ou jeunes chercheurs à la démarche scientifique dans le cadre de thèses ou de stages post-doctoraux. Ces périodes sont mutuellement très enrichissantes car elles donnent l’occasion d’aborder des sujets nouveaux avec des approches (et des intérêts) souvent différents. C’est donc avec plaisir que je remercie Faïçal Raouafi pour sa gentillesse et son acharnement à mener à terme sa thèse. Ce travail a été fructueux (5 publications) et il lui a permis d’obtenir un poste de maître de conférence à Tunis. Merci beaucoup également à l’enthousiaste Cosmin Marinica

le dieu de l'informatique, as de la dynamique moléculaire, qui pendant un an de post-doctorat a fait un travail remarquable et a aussi contribué de manière significative à l'élucidation du fameux mystère des triangles.

Je remercie également mes rapporteurs Guy Trégliat, Enrique Garcia-Michel et François Ducastelle ainsi que tous les autres membres du jury, Marie-Catherine Desjonquères, Jean-Jacques Métois, Alberto Pimpinelli et William Sacks de m'avoir fait le plaisir et l'honneur de lire attentivement mon manuscrit et d'avoir participé activement à mon jury. Leurs commentaires très constructifs m'ont donné de nouvelles idées pour la suite de mon travail.

Je tiens également à remercier mes collègues, du groupe **MSIN**, Daniel Gempel et Hervé Ness, les **oxydés**, Jean Baptiste Moussy (ne lui parlez pas de la machine à café ou de la rue de la Tombe Issoire), Alexandre Bataille et Fabien Paumier, les **fractureurs**, Elisabeth Bouchaud, Silke Prades, Claude Guillot, Daniel Bonamy pour nos nombreuses discussions (parfois animées) à table et autour d'un café quand le "Tir. Caps." n'est pas plein.

Enfin je tiens tout particulièrement à remercier Elin, ma femme, pour son soutien indéfectible. Son imagination fertile est une véritable mine d'idées nouvelles en tout genre qui me donnent l'énergie vitale pour progresser dans ma vie professionnelle et personnelle. Cette année nous avons enfin publié notre première article ensemble (P13), ça s'arrose.

Table des matières

Préface	vii
Table des matières	ix
Résumé de l'activité scientifique	1
1 Travaux de Recherche	3
1.1 Introduction	3
1.2 Le théorème de Wulff et ses implications	4
1.2.1 Le gamma plot	4
1.2.2 Théorème de Wulff	4
1.2.3 Wulff, Laplace-Young et Gibbs-Thomson	6
1.2.4 Stabilité, convexité et retour à l'équilibre	8
1.2.5 Dr. Wulff and Mr. Nano	8
1.3 Description géométrique des surfaces vicinales	9
1.3.1 Systèmes d'axes	9
1.3.2 Vicinale d'une surface (001) d'un cristal cubique simple	10
1.3.3 Cas général	12
1.3.4 Vicinales du réseau cubique à faces centrées	13
1.3.5 Réseau de Bravais bidimensionnel	13
1.4 Les grandeurs énergétiques des surfaces	14
1.4.1 Energie de marche	15
1.4.2 Singularités de l'énergie de surface	15
1.4.3 Rigidité d'une surface	17
1.4.4 Energie de cran	17
1.4.5 Forme d'équilibre d'îlots en homoépitaxie et théorème de Wulff en dimension 2	18
1.4.6 Interactions entre marches et entre crans	19
1.5 Modèles énergétiques utilisés [P4, P11]	19
1.5.1 Modèle de liaisons fortes en base <i>spd</i> (LFspd)[P4]	19
1.5.2 Structure électronique de surface [P9]	21
1.5.3 Potentiels empiriques [P11]	23
1.5.4 L'approximation harmonique [P11]	24
1.5.5 Le potentiel de paires effectif (PPE) [P9]	24
1.6 Calcul des énergies [P9]	25
1.6.1 La méthode des couches	25
1.6.2 Energie de surface	25

1.6.3	Energie de marche	27
1.6.4	Energie de cran	30
1.7	Les interactions entre marches [P9, P11]	31
1.7.1	Interactions élastiques	31
1.7.2	Interactions électrostatiques	33
1.7.3	Interactions entropiques	34
1.7.4	Extension au cas d'une succession périodique de marches	34
1.7.5	Interactions électroniques [P9]	34
1.7.6	Interactions phononiques [P11]	35
1.7.7	Le bilan énergétique	36
1.8	La stabilité des surfaces vicinales [P8,P10]	37
1.8.1	Bilan énergétique	38
1.8.2	D'une famille de vicinales à l'autre	40
1.8.3	Le cas particulier d'une surface sans interactions entre marches	41
1.8.4	Analyse de stabilité à l'aide de potentiels empiriques	41
1.8.5	Influence de la structure électronique	44
	Conclusions et perspectives	45
A	La mécanique quantique en base non orthogonale	49
A.1	Equation aux valeurs propres généralisée	49
A.2	Base duale	50
A.3	Décomposition d'un opérateur par site : convention de Mulliken	50
A.4	Base de Lowdin	51
B	Forces, tenseur des contraintes, matrice dynamique et constantes élastiques avec un potentiel d'immersion	53
B.1	Forces	53
B.2	Tenseur des contraintes	53
B.3	Matrice dynamique	54
B.4	Constantes élastiques	54
	Bibliographie	55

Résumé de l'activité scientifique

L'essentiel de mes travaux scientifiques se sont déroulés au sein du Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces dans le groupe de Modélisation des Surfaces, Interfaces et Nanostructures. En effet, après ma thèse à l'ONERA sous la direction de François Ducastelle, j'ai effectué un stage post-doctoral au CEA Saclay pendant deux ans dans le groupe de Marie-Catherine Desjonquères sur le développement d'une nouvelle méthode de liaisons fortes en base *spd* pour les métaux de transition. Avant mon embauche définitive en juin 1998, j'ai effectué 6 mois de stage post-doctoral au SISSA (Trieste) dans le groupe de Erio Tosatti sur des problèmes de transition de phase de surface du système Sn/Ge(111).

Depuis mon recrutement au CEA mon activité scientifique a été consacrée de manière générale aux propriétés électroniques, magnétiques et vibrationnelles des surfaces (avec ou sans défauts) et des agrégats de métaux de transition. Une attention particulière a été dédiée au couplage entre ces propriétés et la structure atomique.

Un de mes premiers travaux après mon embauche était consacré à l'étude de l'apparition du magnétisme dans les petits agrégats de Rhodium. Le Rhodium possède en effet la propriété de ne pas être magnétique en volume mais de présenter des moments relativement importants quand la taille du système diminue. L'effet de la basse dimensionalité est ici flagrant et le moment magnétique oscille nettement en fonction de la taille et de la géométrie des agrégats. Ce moment persiste jusqu'à des tailles d'agrégats d'une centaine d'atomes. La physique des petits agrégats est très complexe car, non seulement la structure électronique et magnétique dépend de manière cruciale de la taille et de la géométrie, mais en outre la structure atomique elle-même n'est pas connue et doit être déterminée à l'aide d'algorithmes d'optimisation de structure. Ces algorithmes sont compliqués car l'énergie totale du système possède un nombre important de minima locaux (qui croît exponentiellement avec la taille du système). Il s'agit en fait d'un cas typique où structures électronique et atomique sont fortement couplées, notamment aux petites tailles. En principe il faudrait déterminer la structure atomique et la structure électronique de façon autocohérente. Dans la pratique ce n'est possible que pour des systèmes de petite taille, on se contente le plus souvent d'utiliser des potentiels empiriques pour déterminer la structure atomique et l'étude des propriétés magnétiques et électroniques est effectuée par la suite sur les structures optimisées.

Dans mon manuscrit je n'aborderai ni cette physique du magnétisme des petits agrégats ni les travaux effectués sur le développement de nouveaux modèles pour décrire le magnétisme itinérant des métaux de transition. Ces travaux correspondent aux références : P4, P5, P6 et P12. J'ai décidé de me concentrer sur un autre aspect de mes travaux plus proche de la physique des surfaces, celui consacré aux surfaces vicinales.

Ce domaine d'étude a plus ou moins commencé avec la thèse de Faïçal Raouafi intitulée "*Etude de la stabilité des surfaces vicinales des métaux de transition à partir de leurs structures électronique et vibrationnelle*". Dans un premier temps nous avons déterminé par le calcul des grandeurs énergétiques caractéristiques des surfaces vicinales comme l'énergie de marche (et leur interaction) et l'énergie de cran, à l'aide de codes de calculs de structure électronique basés sur la méthode des liaisons fortes (**P9**). La seconde partie de cette thèse a été consacrée à l'étude de la stabilité de ces surfaces vis à vis du facettage (**P8, P10**). Nous avons notamment montré l'importance d'effectuer des calculs de structure électronique pour résoudre le problème du facettage, alors que

les potentiels empiriques classiques (de type EAM ou Second Moment) traitent les interactions électroniques de façon trop simplifiée et conduisent à des résultats schématiques qui dépendent de la portée du potentiel. Enfin nous avons également abordé le problème de la structure vibrationnelle des surfaces vicinales (**P11**) et de l'influence de sa contribution dans le bilan énergétique délicat à l'origine du facettage. L'ensemble de ces travaux a été présenté dans un article de revue (**P11**) publié dans un numéro spécial du Journal of Condensed Matter consacré aux surfaces vicinales.

Plus récemment, je me suis intéressé à la croissance homoépitaxiale Cu/Cu(111) en vue d'interpréter des expériences de Ludovic Douillard effectuées au laboratoire sur ce système. Cette étude a eu lieu dans le cadre du stage post-doctoral de Cosmin Marinica dans notre groupe et en collaboration avec Laurent Proville du SRMP (CEA Saclay) pour les aspects liés à la croissance et aux simulations de Monte Carlo Cinétique. Ce travail comporte deux volets : une première partie consiste à calculer les barrières de diffusion d'un adatome sur la surface (111) en présence de plusieurs adatomes voisins et de classer les barrières en fonction de l'environnement, dans une deuxième partie ces barrières sont utilisées dans un code de Monte Carlo Cinétique pour simuler la croissance (P14). Ce travail n'est pas présenté dans ce manuscrit.

Chapitre 1

Travaux de Recherche

1.1 Introduction

L'écriture de ce dossier d'habilitation a nécessité des choix importants sur les thématiques et les angles d'approche de ces thématiques. Par souci de concision et d'homogénéité j'ai décidé de centrer ce manuscrit sur les aspects énergétiques et structuraux des surfaces vicinales et je n'aborde la structure électronique et vibrationnelle des surfaces que par l'étude de leur contribution énergétique.

Les surfaces vicinales sont des objets fascinants tant sur le plan expérimental que théorique. Elles connaissent actuellement un regain d'intérêt pour leur utilisation dans la fabrication de nanostructures bien ordonnées par dépôt d'atomes. En effet les surfaces vicinales sont formées d'une succession périodique de marches séparées par des terrasses dont la largeur dépend de l'angle de désorientation. Ce sont des objets de basse symétrie qui conjuguent à la fois l'aspect unidimensionnel des marches et bidimensionnel "confiné" des terrasses. Leurs propriétés reflètent cette "ambivalence" dont on peut tirer profit dans les applications. Les terrasses sont limitées d'un côté par une marche ascendante et de l'autre côté par une marche descendante. Lorsque des atomes sont déposés sur la terrasse ils auront tendance à aller se coller le long de la marche ascendante et former ainsi, soit des fils d'atomes, soit des petits agrégats dont les propriétés sont très différentes des propriétés volumiques. Le confinement des terrasses dans la direction perpendiculaire aux marches modifie également les propriétés intrinsèques de la surface. Par exemple les états de surface de la surface dense correspondant à l'orientation de la terrasse subissent une modification liée au confinement. Cette modification de la structure électronique de surface a pu être mise en évidence, d'une part par photoémission angulaire, d'autre part par microscopie à effet tunnel sur les surfaces vicinales de terrasses (111) des métaux nobles, par l'observation d'oscillations de la densité électronique au voisinage des marches.

Ces aspects bien que passionnants ne seront pas abordés dans ce manuscrit. Je me suis plutôt concentré sur l'énergétique de ces surfaces en liaison avec leurs propriétés structurales, en commençant par le problème général de la détermination de la forme optimale d'un cristal à partir de la connaissance de son énergie de surface dont la solution est donnée par le théorème de Wulff. L'idée étant de fournir une vision cohérente qui définisse de façon précise toutes les grandeurs essentielles et leurs implications physiques. Ces aspects sont très importants pour la compréhension des formes d'équilibre des cristaux mais aussi pour l'étude de la morphologie des surfaces cristallines, notamment le problème de la stabilité des surfaces vicinales vis à vis du facettage.

L'énergie de surface est un peu le fil directeur de cette présentation. Nous commencerons par introduire quelques concepts généraux en relation avec le théorème de Wulff et la forme d'équilibre des cristaux (1.2). Ensuite nous aborderons plus précisément l'objet de notre étude : les surfaces vicinales dont nous donnerons une description géométrique détaillée (1.3) et définirons les grandeurs énergétiques qui leur sont associées

telles que l'énergie de marche, leur interaction, et l'énergie de cran (1.4). Après avoir introduit formellement toutes les grandeurs nous présenterons leurs méthodes de calculs, premièrement en décrivant brièvement les techniques utilisées, liaisons fortes ou potentiels empiriques (1.5) et l'application de ces méthodes à notre problème spécifique (1.6). Nous nous attarderons plus particulièrement sur les interactions qui existent entre marches (1.7) et sur le problème de la stabilité des surfaces vicinales (1.8).

1.2 Le théorème de Wulff et ses implications

1.2.1 Le gamma plot

L'énergie de surface γ qui est l'énergie (par unité de surface créée) nécessaire pour couper un cristal infini en deux parties, est la grandeur essentielle en physique des surfaces cristallines. Cette énergie dépend de l'orientation de la surface, en particulier elle sera plus faible pour les orientations de haute symétrie car il est plus facile de couper un cristal le long d'un plan cristallographique dense dont le nombre de liaisons coupées est plus faible. Soit \mathbf{n} le vecteur définissant la normale à la surface, l'énergie de surface γ est donc une fonction de \mathbf{n} . Le γ -plot (Fig. 1.1) est la surface décrite par l'extrémité du vecteur d'orientation \mathbf{n} et de longueur γ , c'est à dire l'ensemble (Γ) des points H telsque $\overrightarrow{OH} = \gamma(\mathbf{n})\mathbf{n}$.

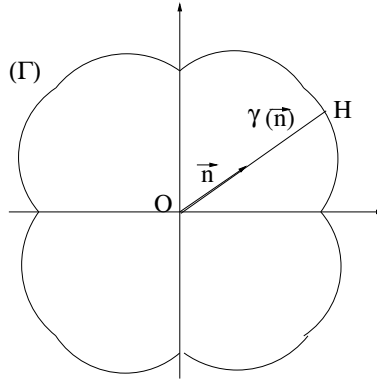


FIG. 1.1 – γ -plot

1.2.2 Théorème de Wulff

La connaissance du γ -plot permet de trouver la forme d'équilibre d'un cristal à l'aide du théorème de Wulff [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. En effet cette forme s'obtient en minimisant l'énergie de création de la surface totale pour un volume donné V , c'est à dire en déterminant la surface Σ telle que l'intégrale :

$$\iint_{\Sigma} \gamma(\mathbf{n}) dS$$

soit minimum avec la contrainte $V = \text{constante}$. Dans la suite on considérera un cristal de structure cristallographique présentant au moins un centre de symétrie ce qui est le cas notamment (mais pas uniquement) de toutes les structures dont les atomes sont sur les noeuds d'un réseau de Bravais (qui possède toujours la symétrie d'inversion). La forme du cristal est alors parfaitement définie par la connaissance de la fonction $h(X, Y)$ délimitant sa surface "supérieure" (Fig. 1.2), la surface "inférieure" s'obtenant par inversion.

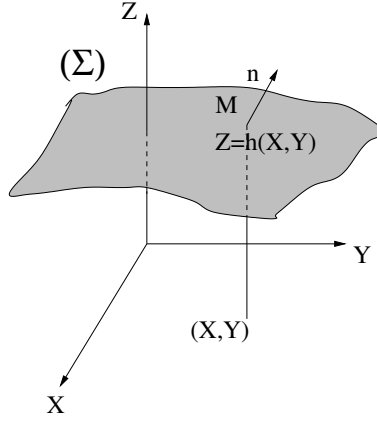


FIG. 1.2 – Représentation graphique de la fonction $Z = h(X, Y)$ définissant la surface supérieure Σ du cristal.

La normale \mathbf{n} et l'élément de surface $dS = \sqrt{1 + h_X^2 + h_Y^2} dX dY$ ne dépendent que des dérivées partielles $h_X = \partial h / \partial X$ et $h_Y = \partial h / \partial Y$ ce qui justifie d'utiliser h_X et h_Y comme variables du problème. L'introduction du multiplicateur de Lagrange λ , associé à la contrainte de volume constant, permet de ramener le problème variationnel à la minimisation de l'intégrale ¹

$$\iint [f(h_X, h_Y) - 2\lambda h] dX dY$$

où la fonction $f(h_X, h_Y)$ est égale à $\gamma(h_X, h_Y) \sqrt{1 + \|\nabla h\|^2}$ soit **l'énergie de surface par unité de surface projetée** sur le plan (X, Y) . La fonction $\mathcal{L} = f - 2\lambda h$ est donc solution de l'équation d'Euler-Lagrange qui conduit à la relation :

$$\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial f}{\partial h_X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial f}{\partial h_Y} \right) = -2\lambda \quad (1.1)$$

Il s'agit d'une équation aux dérivées partielles que l'on peut résoudre en utilisant la transformée de Legendre de la fonction $h(X, Y)$:

$$\zeta(h_X, h_Y) = h - X h_X - Y h_Y$$

On vérifie facilement que la fonction $f(h_X, h_Y)$ s'obtient par homothétie de la fonction ζ , soit $f(h_X, h_Y) = \lambda \zeta(h_X, h_Y)$. Par conséquent réciproquement la forme du cristal est obtenue comme transformée de Legendre de la fonction $f(h_X, h_Y) / \lambda$, soit :

¹Le facteur 2 devant le multiplicateur de Lagrange est introduit par commodité car il conduit à des expressions plus simples par la suite. De manière générale pour un problème de minimisation de l'énergie d'une hypersurface avec la contrainte d'hypervolume constant en dimension N on introduit un facteur $N - 1$.

$$\begin{aligned}
X &= -\frac{1}{\lambda} \frac{\partial f}{\partial h_X} \\
Y &= -\frac{1}{\lambda} \frac{\partial f}{\partial h_Y} \\
h(X,Y) &= \frac{1}{\lambda} \left(f - h_X \frac{\partial f}{\partial h_X} - h_Y \frac{\partial f}{\partial h_Y} \right)
\end{aligned} \tag{1.2}$$

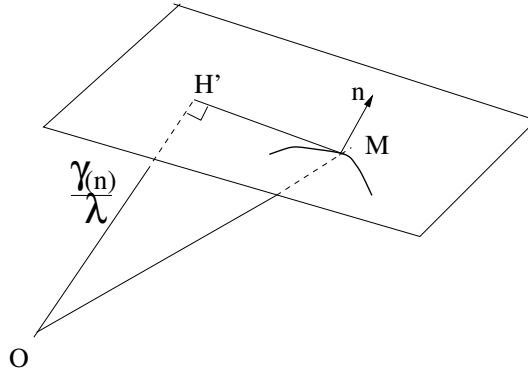


FIG. 1.3 – Représentation graphique à l'origine de la construction de Wulff.

Enfin il est intéressant de noter que si l'on considère la projection H' du centre O sur le plan tangent au cristal au point M (Fig. 1.3), la distance OH' est égale (à une homothétie près) à l'énergie de la surface de même orientation que le plan tangent, soit :

$$OH = \mathbf{n} \cdot \mathbf{OM} = \frac{\zeta}{\sqrt{1 + \|\nabla h\|^2}} \quad \text{soit} \quad OH = \frac{\gamma(\mathbf{n})}{\lambda} \tag{1.3}$$

Cette remarque nous conduit naturellement à la construction géométrique de Wulff : la forme du cristal est obtenue comme l'enveloppe (intérieure) des plans perpendiculaires à $\overrightarrow{OH'} = (\gamma(\mathbf{n})/\lambda)\mathbf{n} = \overrightarrow{OH}/\lambda$ passant par H' .

1.2.3 Wulff, Laplace-Young et Gibbs-Thomson

Un peu de thermodynamique

La présentation du théorème de Wulff sous forme d'un problème variationnel est élégante mais le paramètre de Lagrange λ introduit, ne joue aucun rôle physique, autre que comme facteur homothétique. On peut en fait obtenir le même résultat [1.1] en utilisant des arguments thermodynamiques à l'équilibre, comme le font Jacques Villain et Alberto Pimpinelli [5] qui établissent l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial f}{\partial h_X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial f}{\partial h_Y} \right) = -\frac{\delta\mu}{v_{\text{at}}} \tag{1.4}$$

où $\delta\mu = \mu_v - \mu_b$ est la variation de potentiel chimique entre le volume μ_b et la vapeur μ_v et v_{at} est le volume atomique. Ceci permet d'identifier le multiplicateur de Lagrange à la variation de potentiel chimique

soit $\delta\mu/v_{\text{at}} = 2\lambda$, et en donne ainsi une interprétation physique. Il existe également une version équivalente à l'équation 1.4 faisant intervenir explicitement les caractéristiques géométriques de la surface [8, 9, 10, 11],

$$\frac{\delta\mu}{v_{\text{at}}} = \left(\frac{\tilde{\gamma}_1}{R_1} + \frac{\tilde{\gamma}_2}{R_2} \right) \quad (1.5)$$

où R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux de la surface Σ , $\tilde{\gamma}_1$ et $\tilde{\gamma}_2$ les rigidités de la surface vis à vis des angles de désorientations θ_1 et θ_2 par rapport à la normale \mathbf{n} dans les directions principales :

$$\tilde{\gamma}_i = \gamma + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta_i^2}$$

L'équation 1.5 connue sous le nom de relation de Gibbs-Thomson est satisfaite en tout point de la surface Σ . Pour une transformation isotherme à nombre d'atomes constant on peut relier la variation de potentiel chimique à la variation de pression $\delta\mu = v_{\text{at}}\delta P$ qui conduit à l'équation de Laplace-Young :

$$\delta P = \left(\frac{\tilde{\gamma}_1}{R_1} + \frac{\tilde{\gamma}_2}{R_2} \right) \quad (1.6)$$

dont la forme plus classique obtenue pour une goutte liquide [4] (isotrope) s'écrit :

$$\delta P = \frac{2\gamma}{R}$$

Disgression sur les bulles de savon

L'équation $\delta P = 2\gamma/R$ s'applique également à un bulle de savon sphérique, δP étant la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur [12] de la bulle de savon. La sphère est la forme d'équilibre d'une bulle de savon isolée, par contre pour engendrer une bulle il faut en général utiliser un petit anneau planaire de forme circulaire dans lequel on souffle après l'avoir trempé dans le savon. Si l'anneau n'est plus planaire mais de forme quelconque la forme que va prendre le film de savon s'appuyant sur cet anneau peut être assez compliquée mais la relation de Laplace-Young s'applique [12] et l'on a :

$$\delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Cependant dans ce cas $\delta P = 0$ car le film n'est pas refermé sur lui même, et donc la surface du film a la propriété tout à fait particulière d'avoir une courbure moyenne H nulle :

$$2H = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = 0$$

Un surface de courbure moyenne nulle est appelée surface minimale dont le comportement géométrique et analytique est très riche.

Il existe de plus une connection étroite avec les fonctions holomorphes. En effet le théorème de Weierstrass-Enneper [12], montre que toute fonction holomorphe permet de définir une surface minimale à l'aide d'une intégrale complexe. Certaines des surfaces les plus connues peuvent être obtenues à partir de fonctions holomorphes simples. C'est le cas de l'hélicoïde et de la caténoïde (surface d'aire minimale qui relie deux cercles de même rayon, parallèles et centrés sur le même axe) par exemple.

1.2.4 Stabilité, convexité et retour à l'équilibre

Au cours de la démonstration du théorème de Wulff nous avons introduit la transformée de Legendre $\zeta(h_X, h_Y)$ qui n'est correctement définie que lorsque la fonction h est convexe. Or on montre que la stabilité d'une orientation cristalline est assurée par la positivité du Hessien [7, 6] de la fonction f par rapport aux variables h_X et h_Y . La matrice

$$\frac{\partial^2 f}{\partial h_\alpha \partial h_{\alpha'}} \quad \text{avec} \quad \alpha, \alpha' = X, Y \quad (1.7)$$

doit donc être définie positive. Cette condition assure la convexité de la fonction f et permet ainsi d'obtenir la forme du cristal qui, en conséquence, est aussi convexe. Ceci justifie donc a posteriori l'utilisation de la transformée de Legendre dans la démonstration du théorème de Wulff.

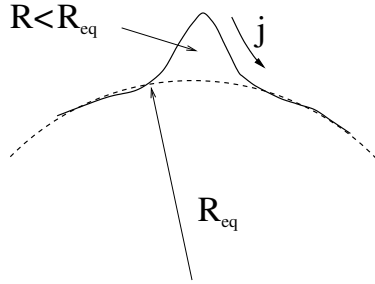


FIG. 1.4 – Protubérance à la surface du cristal, et retour à l'équilibre par diffusion

Si pour une raison quelconque le cristal se trouve dans une situation hors d'équilibre et présente une protubérance (Fig. 1.4) autour d'un point de sa surface, localement le rayon de courbure sera plus faible et par conséquent, d'après la relation de Gibbs-Thomson [1.5] le potentiel chimique sera plus élevé à cet endroit. Si on laisse le système évoluer vers son équilibre on va observer un lissage de cette protubérance accompagné d'un flux d'atomes proportionnel au gradient du potentiel chimique, $\mathbf{j} \propto -\nabla\mu$, qui va progressivement faire disparaître la protubérance. On comprend ainsi mieux l'intérêt de donner une signification physique au paramètre de Lagrange. Le potentiel chimique joue donc un rôle essentiel dans la théorie de la diffusion.

1.2.5 Dr. Wulff and Mr. Nano

La démonstration du théorème de Wulff est basée sur une description continue du cristal sans prendre en compte le caractère discret du réseau cristallin. On suppose donc que la taille du système est suffisamment grande par rapport à la distance interatomique. Lorsque la taille du système devient de l'ordre de quelques nanomètres les arguments avancés ne sont plus valables. Deux phénomènes importants entrent alors en ligne de compte dans le cas d'un petit agrégat de quelques centaines d'atomes : i) la proportion d'atomes appartenant aux arêtes et aux coins n'est plus négligeable par rapport à ceux appartenant aux surfaces ii) la structure

atomique n'est plus nécessairement celle du matériau massif. Il est notamment extrêmement courant de trouver des agrégats de forme icosaédrique de symétrie 5 [13] qui n'est pas la structure volumique et ceci pour des systèmes de plusieurs milliers d'atomes (voire d'une dizaine de milliers). Il est donc clair qu'à l'échelle nanométrique le théorème de Wulff n'est plus applicable et la détermination des formes d'équilibre doit se faire à l'aide de méthodes de détermination de géométrie optimale qui deviennent très complexes, au fur et à mesure que la taille du système augmente.

1.3 Description géométrique des surfaces vicinales

Soit une surface de normale \mathbf{n} obtenue en coupant un cristal selon une orientation proche d'une orientation de haute symétrie définie par le vecteur \mathbf{n}_0 . Une telle surface comporte des régions "plates" d'orientation \mathbf{n}_0 et des marches atomiques réparties régulièrement sur la surface. Commençons par préciser le système d'axes qui nous permettra de définir la géométrie de ces surfaces.

1.3.1 Systèmes d'axes

La normale \mathbf{n}_0 correspond à un plan de bas indice de Miller tels les plans (111), (100) et (110) du CFC qui contiennent des directions de premiers voisins. On définit le système d'axes (X, Y, Z) associé à ce plan, Z perpendiculaire au plan (selon \mathbf{n}_0) et Y dans le plan de la surface et parallèle à une direction de premiers voisins. Si on coupe le cristal par un plan cristallographique dont la normale est obtenue par une rotation d'axe OY et d'angle θ_0 petit, on obtient une surface présentant une succession de terrasses d'orientation \mathbf{n}_0 séparées par des marches d'arêtes denses.

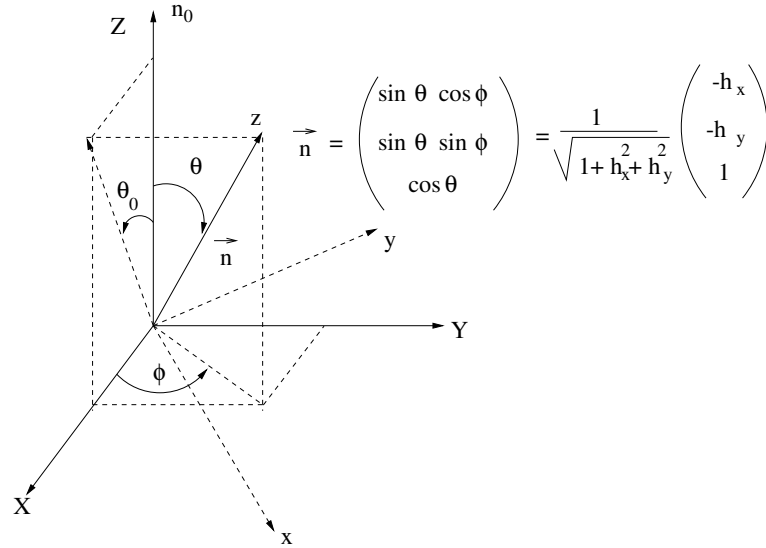


FIG. 1.5 – Systèmes d'axes "fixe" ($OXYZ$) et adapté à la surface ($Oxyz$) ainsi que la définition des angles de coordonnées sphériques.

Plus généralement, si on coupe le cristal par un plan cristallographique de normale \mathbf{n} défini par ses angles polaires et azimutaux θ, ϕ , ce plan coupe le plan XY des terrasses selon une direction Oy telle que $\angle(OY, Oy) = \phi$. On obtient une surface présentant une succession de terrasses d'orientation \mathbf{n}_0 , séparées par des marches

d'arêtes en général non denses (si ϕ est quelconque). De plus on peut repérer \mathbf{n} soit par les angles θ et ϕ , soit par θ_0 et ϕ , θ_0 étant l'angle entre \mathbf{n}_0 et la projection de \mathbf{n} sur le plan XZ et l'on a

$$\tan \theta_0 = \tan \theta \cos \phi$$

Les angles θ , θ_0 et ϕ sont liés aux variables h_X et h_Y par les relations :

$$\tan \theta_0 = -h_X \quad ; \quad |\tan \theta| = \|\nabla h\| \quad ; \quad \tan \phi = \frac{h_Y}{h_X} \quad ; \quad \cos \theta = \frac{1}{\sqrt{1 + \|\nabla h\|^2}}$$

La fonction $f = \gamma / \cos \theta$ peut alors s'écrire en fonction des variables θ et ϕ , mais on préférera souvent exprimer $f = \gamma / \cos \theta$ en fonction de $\eta = \tan \theta = \|\nabla h\|$ et $\kappa = \tan \phi = h_Y / h_X$. Dans le cas où l'angle ϕ est nul on a $\theta = \theta_0$, $\eta = -h_X$ et $\kappa = 0$.

1.3.2 Vicinale d'une surface (001) d'un cristal cubique simple

Avant d'aborder la description détaillée d'une "vraie" surface vicinale nous allons commencer par le modèle le plus simple de surfaces vicinales de terrasses (001) d'un cristal cubique simple.

Coupe d'un réseau cubique simple par un angle quelconque

Considérons un réseau cubique de paramètre a que l'on coupe perpendiculairement à un axe proche de la direction $[001]$, l'axe de désorientation Δ étant la direction $[010]$ et l'angle de désorientation θ . Considérons le cas où la tangente de l'angle de coupe est rationnelle et s'écrit $\tan \theta = m/q$ ((m, q) premiers entre eux, et $m \leq q$). La surface obtenue présente une succession de marches dont la "concentration" c par rangée atomique de surface est :

$$c = \frac{m}{q} = \tan \theta$$

La position des marches est déterminée par la construction géométrique consistant à faire passer le plan cristallographique par deux rangées atomiques (les rangées d'abscisses $x = 0$ et $x = qa$) et à inclure tous les sites du réseau carré situés au dessous de ce plan. La tangente de l'angle étant rationnelle le plan passera exactement par toutes les rangées atomiques d'abscisse $x = lqa$ (l entier). On peut schématiser ce problème de répartition des marches comme celui de la répartition de m "particules" sur q sites régulièrement espacés d'une distance a correspondant à la distance entre deux rangées atomiques sur la terrasse (voir figure 1.6). La position de ces particules peut être engendrée à l'aide d'une fonction créneau de période a/c et de largeur a : tous les sites situés sous le créneau (figure 1.7) donnent la position des particules.

Notons que l'origine du créneau est arbitraire et un décalage rigide de la fonction créneau (équivalente à une translation du plan de coupe de la surface) conduit à des structures équivalentes. Ce résultat n'est d'ailleurs pas anodin, en effet si on décale progressivement la fonction créneau, un site dans la maille élémentaire, situé sous le créneau, va finir par en sortir. Ceci aura pour conséquence de modifier la largeur de la terrasse à droite et à gauche de ce site. Cependant les particules formant un réseau périodique de période qa cette nouvelle structure est strictement équivalente à la précédente, seule l'origine de la cellule unité de base a été modifiée. Cette opération permet d'engendrer un nombre m de structure équivalentes. Notons que lorsque la tangente de l'angle est irrationnelle le nombre de structures équivalentes est infini et un décalage aussi petit soit-il engendre

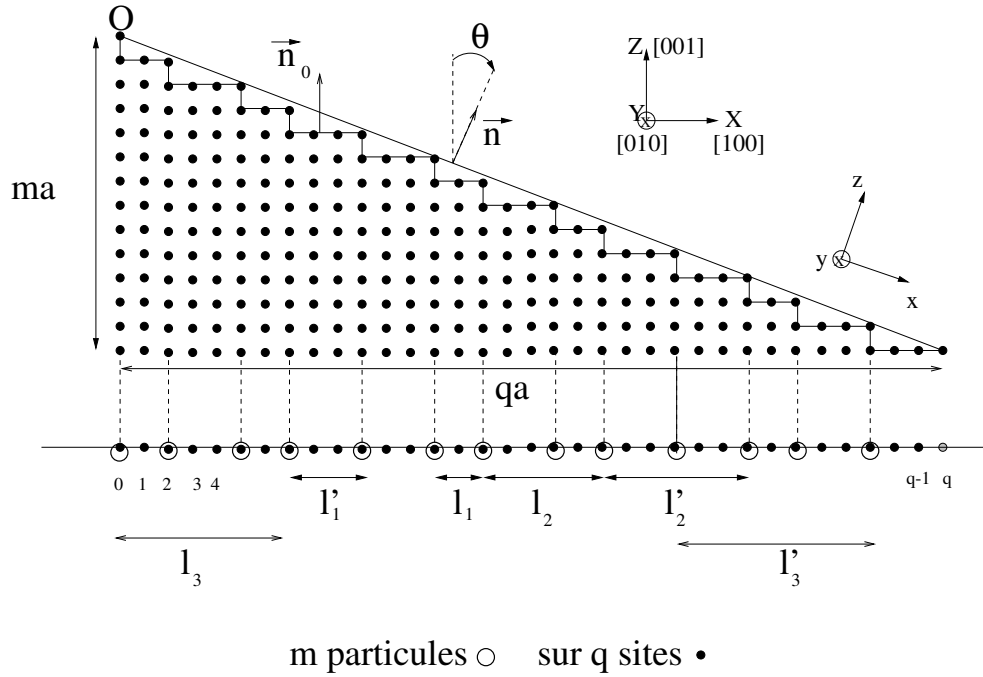
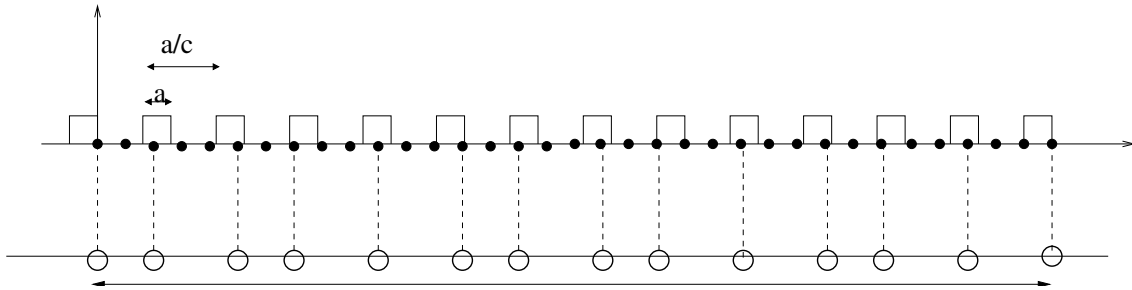
FIG. 1.6 – Coupe d'un réseau cubique par un angle θ telque $\tan \theta = m/q$.

FIG. 1.7 – Fonction créneau génératrice de la distribution des marches.

une nouvelle structure. D'autre part il est relativement simple de montrer que la distance entre deux marches (particules) ne peut prendre que deux valeurs $l_1 = E(1/c)a$, ($E(x)$: partie entière de x) et $l'_1 = l_1 + a$ (voir fig.1.6), sauf lorsque lorsque $m = 1$ auquel cas toutes les terrasses ont la même largeur $l = qa$ (vicinale simple). De manière plus générale on montre que la distance entre une marche et sa v ième voisine ne peut prendre que deux valeurs possibles $l_v = E(v/c)a$ et $l'_v = l_v + a$.

La répartition de la position des marches sur la droite correspond en fait à la manière optimale de répartir m particules en interaction répulsive et convexe de portée infinie sur q sites equidistants [14]. Il s'agit d'une propriété remarquable qui signifie que l'énergie minimale de ce système est obtenue par la construction géométrique de la surface vicinale. L'opération de décalage rigide décrite précédemment n'affecte en rien l'énergie du système.

Notons enfin que le cas où la tangente est un nombre irrationnel correspond à une structure incommensurable.

Définition d'une "vicinale simple"

Une surface vicinale simple est un cas particulier du cas précédent où la tangente de l'angle de désorientation s'écrit $\tan \theta = 1/q$. Toutes les marches sont équidistantes d'une distance $l = qa$, il existe donc $p = q + 1$ rangées atomiques parallèles aux arêtes sur chaque terrasse (y compris celles de l'arête saillante et de l'arête rentrante). La tangente de l'angle θ est donnée simplement par $\tan \theta = 1/(p - 1)$. Lorsque cet angle tend vers zéro la largeur des terrasses tend vers l'infini (p tend vers l'infini).

Une surface vicinale simple comme tout plan cristallographique peut être désignée par ses indices de Miller. Dans le cas des vicinales de (001) d'un cristal cubique les indices de Miller d'une surface avec p rangées atomiques sur chaque terrasse sont $(1, 0, p - 1)$. Cette dénomination n'est cependant pas très pratique car elle ne dit rien sur la géométrie de la surface et l'on préfère souvent la notation de Somorjai du type $p(h_0k_0l_0) \times (h_1k_1l_1)$ où $(h_0k_0l_0)$ sont les indices de Miller de la terrasse et $(h_1k_1l_1)$ ceux de la contremarche. Dans le cas présent on a $(h_0k_0l_0) = (001)$ et $(h_1k_1l_1) = (100)$.

La vicinale crantée

Lorsque l'on désoriente légèrement une surface vicinale simple de manière à ce que l'angle ϕ devienne non nul alors la marche contient des crans dont le nombre par unité de longueur est égal à $\tan \phi/a$. Si $\tan \phi = 1/q$ (q entier) les crans sont régulièrement espacés d'une distance $d = qa$ comme représenté sur la figure 1.8.

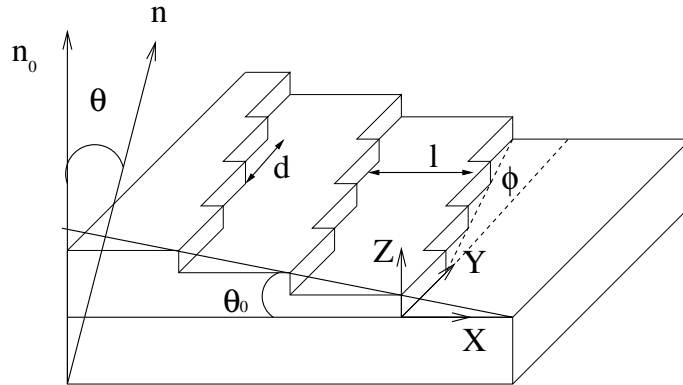


FIG. 1.8 – Représentation schématique d'une surface crantée et des paramètres géométriques essentiels.

L'angle θ_0 correspond à la désorientation des marches denses et est relié à l'angle θ (désorientation des marches crantées) par la relation $\tan \theta_0 = \tan \theta \cos \phi$.

1.3.3 Cas général

Le cas général d'une surface vicinale d'orientation quelconque d'un cristal dont les atomes occupent les noeuds d'un réseau de Bravais est finalement très peu différent du cas particulier du réseau cubique simple. La différence essentielle provient du fait que l'orientation de la contremarche n'est plus nécessairement perpendiculaire à l'orientation de la terrasse. Par conséquent la projection de la contremarche sur le plan de la terrasse n'est plus une simple ligne de surface nulle mais une bande de largeur non nulle représentant une fraction f ($0 \leq f < 1$) de la surface comprise entre deux rangées atomiques sur la terrasse. Les paramètres géométriques essentiels de la surface vicinale sont donc : l'orientation de la terrasse $(h_0k_0l_0)$ (vecteur \mathbf{n}_0), l'orientation de la

contremarche ($h_1 k_1 l_1$) (vecteur \vec{n}_1), la hauteur de la marche h , le nombre de rangées atomiques p sur la terrasse et le facteur géométrique f que l'on a schématisé sur la figure 1.9 :

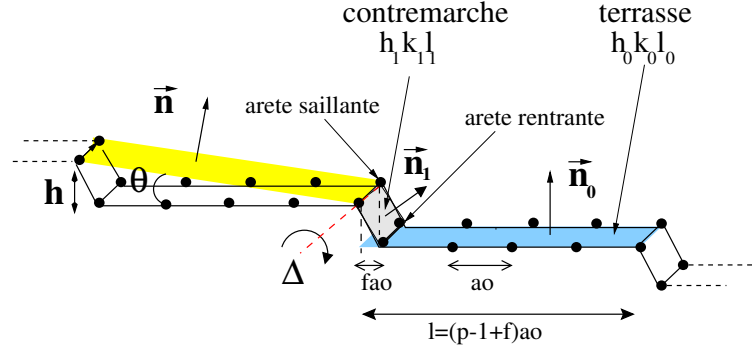


FIG. 1.9 – Géométrie d'une surface à marches $p(h_0 k_0 l_0) \times (h_1 k_1 l_1)$.

1.3.4 Vicinales du réseau cubique à faces centrées

Dans la suite du manuscrit nous nous intéresserons plus particulièrement aux vicinales du réseau cubique à faces centrées (fcc : face centered cubic) et dans le tableau 1.1 sont résumées les caractéristiques géométriques des 5 vicinales que nous avons étudiées.

notations de Somorjai [15]	indices de Miller	f	géométrie des arêtes	réseau 2D
$p(111) \times (100)$ marche A	$(p+1, p-1, p-1)$	2/3	1er voisins	p impair : PR p pair : CR
$p(111) \times (\bar{1}11)$ marche B	$(p-2, p, p)$	1/3	1er voisins	p impair : CR p pair : PR
$p(001) \times (111)$	$(1, 1, 2p-1)$	1/2	1er voisins	CR
$p(001) \times (010)$	$(0, 1, p-1)$	0	2nd voisins	p impair : CR p pair : PR
$p(110) \times (111)$	$(2p-1, 2p-1, 1)$	1/2	1er voisins	CR

TAB. 1.1 – Paramètres géométriques essentiels des cinq types de surface vicinales étudiées. Deux atomes consécutifs de l'arête sont soit premiers voisins, soit seconds voisins. La nature du réseau 2D est soit rectangulaire primitif (PR) soit rectangulaire centré (CR).

1.3.5 Réseau de Bravais bidimensionnel

Comme tout plan cristallographique une surface vicinale est un objet périodique bidimensionnel et en conséquence son réseau de Bravais est l'un des cinq réseaux de Bravais possibles en dimension 2 [7] : le réseau carré, rectangulaire, hexagonal, rectangulaire centré ou oblique, représentés sur la figure 1.10.

Les surfaces vicinales simples ont une maille élémentaire très allongée dans la direction perpendiculaire aux marches et très courte (la plupart du temps une distance interatomique de premiers voisins) le long des arêtes. Les deux seuls réseaux de Bravais possibles sont donc le réseau rectangulaire et le réseau rectangulaire centré illustré sur la figure 1.11 représentant la surface $(119) = 5(001) \times (111)$. Dans le cas d'une surface vicinale crantée le réseau de Bravais est en général le réseau oblique.

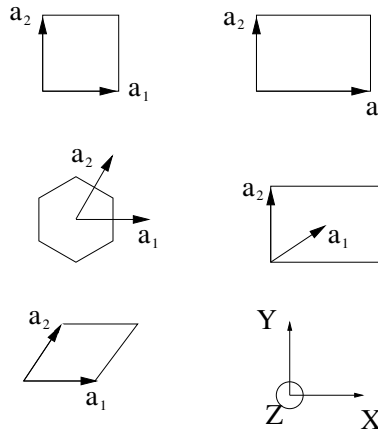


FIG. 1.10 – Les cinq réseaux de Bravais bidimensionnels

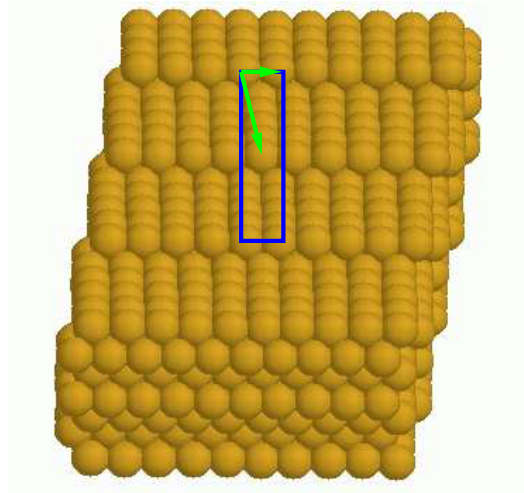


FIG. 1.11 – La surface (119) de réseau de Bravais rectangulaire centré

Notons qu'il est courant d'obtenir deux réseaux de Bravais (rectangulaire et rectangulaire centré) pour un même type de vicinale simple $p(h_0k_0l_0) \times (h_1k_1l_1)$ selon la parité de p comme cela est résumé dans le tableau 1.1.

1.4 Les grandeurs énergétiques des surfaces

Le théorème de Wulff prouve que l'information nécessaire à la détermination de la forme d'équilibre d'un cristal est contenue entièrement dans l'énergie de surface $\gamma(\theta, \phi)$. Cependant dans toute notre argumentation concernant le théorème de Wulff nous avons supposé que la fonction γ était une fonction continue et deux fois dérivable de l'angle, or l'énergie de surface d'un cristal présente des singularités pour toutes les orientations correspondant aux orientations de bas indice. Nous allons montrer que ces singularités sont liées à l'énergie de marche et l'énergie de cran.

1.4.1 Energie de marche

Soit une surface vicinale d'orientation \mathbf{n} obtenue par désorientation d'un angle θ par rapport à une surface dense d'orientation \mathbf{n}_0 . L'énergie de marche β sans interaction, par unité de longueur de marche, correspond à l'énergie d'excès entre deux systèmes où l'on "coupe", d'une part, suivant la face dense de surface S_0 , d'autre part, suivant la face vicinale de surface S , soit :

$$\gamma(\mathbf{n})S - \gamma(\mathbf{n}_0)S_0 = \beta L_2 \times \text{nombre de marches}$$

avec les relations $S \cos \theta = S_0$, $L_2 L_1 = S_0$, $|\tan \theta| = h/l$ et le nombre de marches sur la longueur L_1 est de L_1/l . Les différents paramètres étant définis sur la figure 1.12

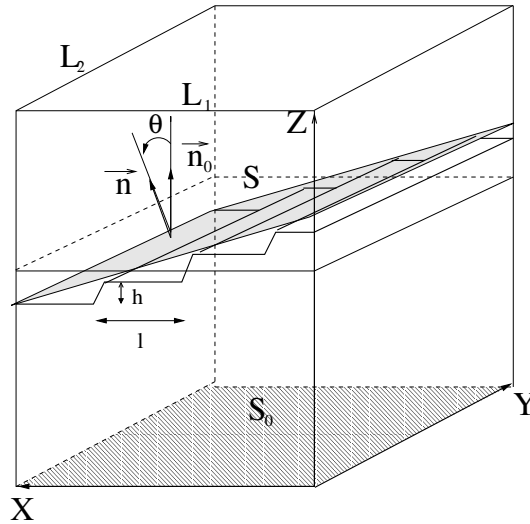


FIG. 1.12 – Représentation schématique de la coupe d'un cristal selon une orientation dense de surface S_0 et une orientation vicinale de surface S .

On obtient ainsi la formule classique définissant l'énergie de marche β :

$$\frac{\gamma(\mathbf{n})}{\cos \theta} = \gamma(\mathbf{n}_0) + \frac{\beta}{h} |\tan \theta| \quad (1.8)$$

où $\gamma(\mathbf{n}_0)$ est l'énergie de la surface de même orientation que les terrasses.

1.4.2 Singularités de l'énergie de surface

Quand l'angle θ tend vers zéro, la formule 1.8 devient :

$$\frac{\gamma(\mathbf{n})}{\cos \theta} = \gamma(\mathbf{n}_0) + \frac{\beta}{h} |\theta|$$

et fait apparaître une singularité dans l'énergie de surface qui présente un point de rebroussement pour la direction correspondant à la direction \mathbf{n}_0 . Ceci se produit pour toutes les directions correspondant à des surfaces

de bas indice. L'angle du point de rebroussement est directement lié à l'énergie de marche (Fig. 1.13) qui n'a d'ailleurs aucune raison d'être symétrique en ce sens qu'une désorientation avec θ positif ou négatif ne conduit pas nécessairement au même type de marches (cf. marches A et B sur la surface (111)).

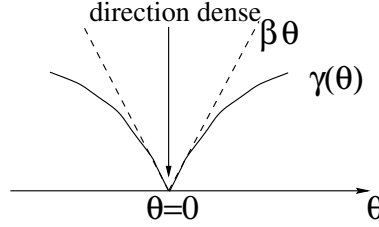


FIG. 1.13 – Singularité de l'énergie de surface au niveau d'une surface dense.

Malgré ces singularités on peut montrer que la construction géométrique du théorème de Wulff reste valable. Cette construction donne naissance à des facettes d'orientation dense correspondant aux singularités, et l'on montre que la distance respective de 2 facettes F_A et F_B à l'origine dépend du rapport des énergies de surface γ_A/γ_B des deux orientations [5, 9]. Plus précisément d'après l'équation 1.3 on a la relation :

$$\frac{\gamma_A}{r_A} = \frac{\gamma_B}{r_B} = \lambda \quad \text{et donc} \quad \frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{r_A}{r_B} \quad (1.9)$$

où r_A (resp. r_B) est la distance de la facette F_A (resp. F_B) au centre du cristal. Ceci ne nous dit rien par contre sur la taille des facettes et le raccordement entre deux facettes. Si les surfaces vicinales sont instables vis à vis du facettagé en deux orientations A et B, le raccordement se fera par une arête anguleuse alors que si elles sont stables le raccordement se fera de manière douce comme indiqué sur la figure 1.14.

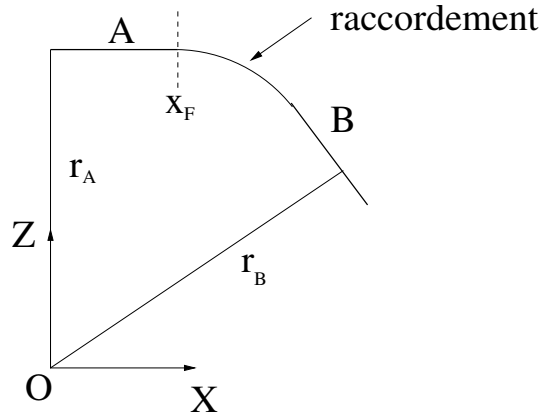


FIG. 1.14 – Raccordement (doux) de deux facettes d'orientations A et B dans le cas où les surfaces vicinales sont stables, et définition de l'extension latérale x_F de la facette A.

On peut montrer sans difficulté [16] en utilisant les formules (1.2), (1.8) et (1.9) que l'extension latérale x_F s'écrit :

$$x_F = \frac{r_A}{h} \frac{\beta_A}{\gamma_A} \quad (1.10)$$

h étant la hauteur des marches sur les vicinales de terrasses d'orientation A et de contremarche d'orientation B, et β_A l'énergie par unité de longueur d'une telle marche. Il apparaît que l'extension de la facette dépend du rapport β_A/γ_A . Plus l'énergie de la facette A est faible, plus son extension est importante. Pour une énergie de surface γ_A donnée la facette sera d'autant plus étendue que son énergie de marche sera grande (ce qui correspond à un point de rebroussement plus aigu) mais son extension est limitée par la condition de stabilité. Au delà d'une certaine valeur de l'énergie de marche les surfaces vicinales deviennent instables et l'on a un raccordement anguleux.

1.4.3 Rigidité d'une surface

Dans la section sur le théorème de Wulff nous avons vu que la condition de stabilité d'une orientation cristalline est donnée par la matrice des dérivées secondes (le Hessian) de la fonction $f(h_X, h_Y)$. Si on s'intéresse à la stabilité de la surface par rapport à une rotation autour d'un axe donné, par exemple l'axe de haute symétrie Y (on a alors $\phi = 0$, $\kappa = 0$, $\theta = \theta_0$ et $\eta = -h_X$) la condition de stabilité à 2D [1.7] devient à une dimension :

$$\frac{d^2 f}{d\eta^2} = \frac{d^2(\gamma(\theta)/\cos\theta)}{(d \tan\theta)^2} = \cos^3\theta \left(\gamma(\theta) + \frac{d^2\gamma}{d\theta^2} \right) > 0 \quad (1.11)$$

La grandeur $\gamma(\theta) + d^2\gamma/d\theta^2$ appelée rigidité de la surface [5, 6, 7] perpendiculairement aux marches, apparaît naturellement et pilote la stabilité de la surface vis à vis d'une petite désorientation autour de l'axe Y.

1.4.4 Énergie de cran

Le raisonnement utilisé pour définir l'énergie de marche d'une surface vicinale, s'applique de manière tout à fait identique lorsque la surface vicinale est légèrement désorientée et est formée une succession périodique de marches crantées (Fig. 1.15).

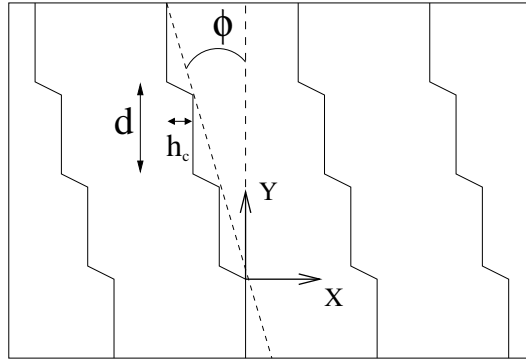


FIG. 1.15 – Vue de dessus d'une surface crantée.

La formule 1.8 est directement applicable mais à présent l'énergie de marche β est l'énergie de la marche crantée et dépend donc de l'angle ϕ de désorientation de la marche. Soit $\beta(\phi)$ l'énergie de la marche crantée, sa variation avec l'angle de désorientation est reliée cette fois à l'énergie de formation de cran tout comme la variation de l'énergie de surface avec l'angle de désorientation est reliée à l'énergie de marche (équation 1.8). Par analogie on obtient la formule définissant l'énergie de cran ϵ_c comme énergie d'excès entre l'énergie de marche non crantée $\beta(0)$ et l'énergie de marche crantée $\beta(\phi)$:

$$\frac{\beta(\phi)}{\cos \phi} = \beta(0) + \frac{\varepsilon_c}{h_c} |\tan \phi| \quad (1.12)$$

d'où finalement l'expression générale donnant l'énergie de surface en fonction des énergies de marche et de cran sans interactions :

$$\frac{\gamma(\mathbf{n})}{\cos \theta} = \gamma(\mathbf{n}_0) + \frac{\beta(0)}{h} |\tan \theta_0| + \frac{\varepsilon_c}{hh_c} |\tan \theta_0| |\tan \phi| \quad (1.13)$$

où l'on a utilisé la relation $\tan \theta_0 = \cos \phi \tan \theta$. Le dernier terme faisant intervenir l'énergie de cran est du second ordre pour θ_0 et ϕ petits. Notons que cette formule n'est applicable que dans le domaine d'existence de la surface vicinale (crantée ou non). Si la désorientation devient trop grande on passe dans le domaine de vicinalité d'une autre orientation dense. Nous précisons cet aspect dans la section sur la stabilité des surfaces vicinales.

1.4.5 Forme d'équilibre d'îlots en homoépitaxie et théorème de Wulff en dimension 2

Avec la maîtrise des techniques expérimentales on arrive actuellement à déposer les atomes de manière très contrôlée sur les surfaces. Lorsque les atomes sont déposés sur une surface "plate" ils diffusent et forment des îlots. Si la température est suffisante pour que la diffusion soit rapide et que le flux d'atomes n'est pas trop fort alors ces îlots vont atteindre leur forme d'équilibre. Sinon il est possible d'arrêter le flux et d'augmenter la température jusqu'à ce que des îlots compacts atteignent leur forme d'équilibre thermodynamique. La forme des îlots en homoépitaxie est pilotée par l'énergie de lisière, c'est à dire par l'énergie de marche pour toutes les orientations possibles soit $\beta(\phi)$. Par conséquent c'est une fois de plus le théorème de Wulff qui va nous permettre de résoudre le problème de la forme d'équilibre des îlots [17]. Tout ce que nous avons démontré s'applique donc immédiatement en dimension 2.

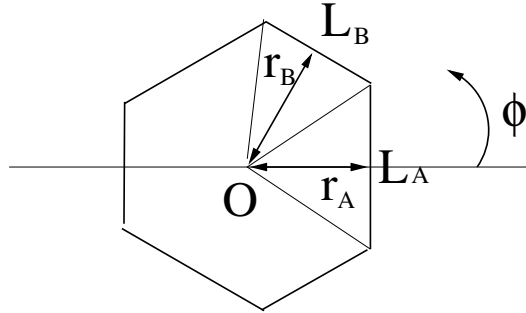


FIG. 1.16 – Forme d'équilibre d'un îlot par le théorème de Wulff.

L'énergie de marche comme l'énergie de surface présente des singularités (formule [1.12]) pour les marches denses et la forme d'équilibre de l'îlot est un polygone (Fig. 1.16). La distance respective r_A et r_B des bords A et B au centre de l'îlot dépend du rapport des énergies de marche β_A/β_B des deux orientations. Plus précisément on a la relation :

$$\frac{\beta_A}{\beta_B} = \frac{r_A}{r_B}$$

Le problème du raccordement de deux cotés adjacents de l'îlot est strictement équivalent à celui du raccordement de deux facettes d'un cristal. Le raccordement se fera par un point anguleux si les marches crantées sont instables et de manière douce dans le cas contraire. On peut obtenir une relation similaire à l'équation [1.10] mais l'énergie de marche est remplacée par l'énergie de cran et l'énergie de surface par l'énergie de marche, la hauteur de la marche h est remplacée par h_c .

Enfin, de même que l'on a défini le critère de stabilité d'une surface, on obtient pour les marches le critère analogue :

$$\frac{d^2(\beta(\phi)/\cos\phi)}{(d \tan\phi)^2} = \cos^3\phi \left(\beta(\phi) + \frac{d^2\beta}{d\phi^2} \right) > 0 \quad (1.14)$$

La grandeur $\beta(\phi) + d^2\beta/d\phi^2$ étant appelée rigidité de la marche [17, 7].

1.4.6 Interactions entre marches et entre crans

Dans ce qui précède nous avons supposé que l'énergie de marche β (resp. de cran, ϵ_c) est indépendante de la distance entre marches (resp. entre crans). En fait il existe plusieurs types d'interactions entre marches que nous détaillerons ultérieurement. Ainsi l'énergie de marche dépend de la distance entre marches et donc de l'angle θ . L'énergie de marche isolée β_0 est obtenue en faisant tendre l'angle θ vers zéro c'est à dire pour des marches infiniment éloignées. Tout écart à cette valeur limite provient des interactions entre marches. On écrira ainsi

$$\beta(\theta) = \beta_0 + \delta_m^{\text{int}}(\theta) \quad ; \quad \lim_{\theta \rightarrow 0} \delta_m^{\text{int}}(\theta) = 0 \quad (1.15)$$

Le même type d'arguments s'applique pour l'énergie de cran et l'on peut écrire une formule semblable :

$$\epsilon_c(\phi) = \epsilon_{c0} + \delta_c^{\text{int}}(\phi) \quad ; \quad \lim_{\phi \rightarrow 0} \delta_c^{\text{int}}(\phi) = 0 \quad (1.16)$$

1.5 Modèles énergétiques utilisés [P4, P11]

Nous avons défini l'essentiel des grandeurs physiques qui nous intéressent. Dans cette section nous décrivons brièvement les modèles énergétiques utilisés pour calculer ces grandeurs. Nous avons utilisé deux types de modèles énergétiques pour calculer l'énergie de surface, l'un basé sur une description approchée de la structure électronique par la méthode des liaisons fortes, l'autre sur des potentiels empiriques de type "Embedded Atom Method" (EAM [18]) ou "Second Moment Approximation" (SMA [19]).

1.5.1 Modèle de liaisons fortes en base *spd* (LFspd)[P4]

La méthode des liaisons fortes est très ancienne et est considérée par certains utilisateurs de codes *ab-initio* comme obsolète. Elle n'en possède pas moins de grands avantages, tout d'abord c'est une méthode simple qui donne accès à l'essentiel de la structure électronique et permet de traiter des systèmes de taille encore hors d'atteinte par des méthodes *ab-initio*. Les métaux de transition sont notamment particulièrement difficiles à traiter par les méthodes de la fonctionnelle de la densité dont les temps de calcul deviennent vite prohibitifs. Ainsi le calcul systématique des énergies de surface des surfaces vicinales de métaux de transition,

à une précision suffisante pour obtenir les interactions électroniques entre marches, aurait été très difficilement réalisable autrement que par la méthode des liaisons fortes.

Pendant longtemps les métaux de transition ont été traités par la méthode des liaisons-fortes en limitant la base aux orbitales d'électrons de valence de symétrie $d(xy, yz, zx, x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$. Cette approche a été très efficace pour expliquer les tendances générales des variations de diverses grandeurs physiques (énergie de cohésion, énergie de surface etc..) le long des séries de transition. Ce modèle trouve cependant ses limites (bien que toujours très utilisé pour l'étude du magnétisme) lorsque l'on souhaite une description plus quantitative notamment pour traiter les éléments appartenant au début ou à la fin des séries. En effet dans ce modèle l'énergie de cohésion s'annule pour les éléments à couche d vide ou pleine. Récemment des modèles prenant en compte les électrons sp et d ont été développés. Ces modèles permettent d'obtenir une bonne description à la fois de la structure électronique mais aussi de l'énergie. Je ne rentrerai pas dans les détails mais je dirai juste, pour avoir moi-même participé à l'élaboration de ces modèles, qu'il est relativement facile d'obtenir des paramètres décrivant correctement la structure électronique mais qu'il est beaucoup plus difficile de trouver un modèle énergétique fiable. Le fait d'inclure les électrons sp complique sérieusement le problème car leur comportement délocalisé est très différent de celui des électrons d qui eux restent assez fortement localisés. Les électrons sp modifient non seulement la structure électronique mais ils contribuent de manière non négligeable à l'énergie totale du système et sont même prépondérants pour les métaux nobles par exemple. En effet, lors de la formation du solide à partir d'atomes libres, si l'énergie est abaissée par la délocalisation des électrons sp , leur compression dans le volume atomique leur confère une plus grande énergie cinétique qui conduit à un terme répulsif dans l'énergie totale. Ce terme répulsif est pris en compte de manière phénoménologique par les modèles de liaisons fortes en bande d pure. Lorsque l'on veut prendre explicitement en compte le comportement des électrons sp aux même titre que les électrons d de nombreuses difficultés apparaissent. Mehl et Papaconstantopoulos [20] ont proposé une méthode un peu "magique" qui permet de s'affranchir du terme répulsif classique. En utilisant le principe de leur méthode j'ai pu réduire le nombre de paramètres en utilisant une base orthogonale, pour le rhodium et le palladium (P4,P5). Voici le principe de ce modèle.

Il s'agit d'un modèle de liaisons fortes où les éléments de matrice interatomiques $H_{ij}^{\lambda\mu}$, ($i \neq j$) du Hamiltonien dans une base d'orbitales atomiques $|i\lambda\rangle$, (i, j indices de sites atomique et λ, μ indices d'orbitales atomiques) dans l'approximation à deux centres sont déterminés à l'aide des 10 intégrales de saut de Slater-Koster $ss\sigma, sp\sigma, sd\sigma, pp\sigma, pp\pi, pd\sigma, pd\pi, dd\sigma, dd\pi, dd\delta$. Les lois de variation de ces intégrales de saut sont décrites par des fonctions plus ou moins compliquées, en général une constante (P4,P5), ou un polynôme [20] multiplié par une exponentielle décroissante. La prise en compte des intégrales de recouvrement $S_{ij}^{\lambda\mu}$ introduit 10 autres paramètres de Slater-Koster et leur loi de variation avec la distance est du même type que celle des intégrales de saut. La nouveauté de l'approche proposée par Mehl et Papaconstantopoulos vient de la définition de l'énergie totale. En effet, tirant partie du fait que les niveaux d'énergie sont définis à une constante près, les termes intraatomiques $H_{ii}^{\lambda\mu}$ correspondant à des (pseudo) niveaux atomiques $\epsilon_s, \epsilon_p, \epsilon_d$ sont définis de manière à ce que l'énergie totale soit simplement obtenue en sommant sur tous les niveaux d'énergie E_n occupés ;

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\text{nocc}} E_n$$

Dans cette approche les termes intraatomiques du Hamiltonien qui sont traditionnellement constants dans les modèles en bande d , dépendent à présent de leur environnement. La variation avec l'environnement de ces niveaux est de la forme :

$$\varepsilon_{i\lambda}^0 = a_\lambda + b_\lambda \rho_i^{2/3} + c_\lambda \rho_i^{4/3} + d_\lambda \rho_i^2 \quad \text{avec} \quad \rho_i = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \exp(-p_\rho(R_{ij}/R_0 - 1)) \quad (1.17)$$

où R_{ij} est la distance entre les atomes i et j et R_0 une distance de référence, en général la distance interatomique d'équilibre.

Les paramètres du modèle sont déterminés par un ajustement non-linéaire aux moindres carrés, sur les structures de bandes et l'énergie totale de quelques structures cristallographiques (bcc, fcc) à plusieurs distances interatomiques.

Remarquons que ces paramètres sont obtenus sur des systèmes où tous les atomes sont équivalents, donc électriquement neutres. Lorsque ce n'est plus le cas, nous ajoutons un potentiel δV_i à chaque élément diagonal pour assurer la neutralité électrique locale de chaque atome, justifiée par les effets d'écrantage dans un métal. Dans un modèle non-orthogonal ce potentiel induit également une modification des termes non diagonaux du Hamiltonien. Ces potentiels sont liés à des interactions électroniques et en conséquence, il est indispensable de retirer l'énergie de "double-comptage" de ces interactions de la somme de l'énergie totale, dont l'expression est la suivante :

$$E_{dc} = N_{val} \sum_i \delta V_i + \frac{1}{2} \sum_i \delta V_i \delta N_i \quad (1.18)$$

Notons que lorsque la neutralité stricte est atteinte le dernier terme s'annule. L'importance de ce décalage des niveaux, est cruciale sur la structure électronique. En effet lorsqu'il existe des états localisés ou résonants à la surface leur énergie est directement sensible à la valeur de ces potentiels, comme nous l'avons montré dans l'article P4.

1.5.2 Structure électronique de surface [P9]

Généralités

Les surfaces que nous avons étudiées sont des objets périodiques bidimensionnels et à ce titre le théorème de Bloch s'applique dans le plan de la surface. On définit ainsi des fonctions de Bloch de dimension deux de vecteur d'onde \mathbf{k}_\parallel , pour chaque couche atomique l et chaque orbitale λ .

$$|\mathbf{k}_\parallel, l\lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_{i \in l} \exp(i\mathbf{k}_\parallel \cdot \mathbf{R}_{i\parallel}) |i\lambda\rangle$$

N_S est le nombre d'atomes dans chaque couche et $\mathbf{R}_{i\parallel}$ les vecteurs de translation du réseau 2D. Une surface est modélisée en pratique par une géométrie de couche d'épaisseur finie formée de N_a plans atomiques présentant donc deux surfaces. La résolution de l'équation de Schrödinger se ramène alors à un problème aux valeurs propres simple ou généralisé selon que le modèle est orthogonal ou non.

$$\tilde{H}(\mathbf{k}_\parallel) \tilde{C}(k_\parallel) = E(\mathbf{k}_\parallel) \tilde{S}(\mathbf{k}_\parallel) \tilde{C}(k_\parallel) \quad (1.19)$$

Les matrices $\tilde{H}(\mathbf{k}_\parallel)$ et $\tilde{S}(\mathbf{k}_\parallel)$ sont de taille $9N_a \times 9N_a$ et peuvent se mettre sous forme de matrice bloc.

$$\tilde{H}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \begin{pmatrix} (\tilde{H}_{11}) & \cdots & (\tilde{H}_{1m}) & \cdots & (\tilde{H}_{1N_a}) \\ \vdots & \ddots & & & \\ (\tilde{H}_{l1}) & \cdots & \ddots & \cdots & \\ \vdots & & & \ddots & \\ (\tilde{H}_{N_a 1}) & & & & (\tilde{H}_{N_a N_a}) \end{pmatrix}$$

Chaque bloc $\tilde{H}_{lm} = \langle \mathbf{k}_{\parallel}, l\lambda | H | \mathbf{k}_{\parallel}, m\mu \rangle$, (avec $\lambda, \mu = s, p, d$) étant une matrice 9×9 couplant les différentes orbitales qui connectent deux plans atomiques l et m .

Quelques détails pratiques

La résolution de l'équation de Schrödinger implique la résolution d'une équation aux valeurs propres généralisées (équation 1.19) pour tous les vecteurs \mathbf{k}_{\parallel} de la zone de Brillouin. Le calcul des grandeurs intégrées nécessite alors la sommation sur tous les points \mathbf{k}_{\parallel} de la zone de Brillouin irréductible. En pratique on utilise un jeu de points \mathbf{k}_{\parallel} spéciaux, définis par Cunningham [21] pour la zone de Brillouin 2D correspondant au réseau 2D de surface (rectangulaire, rectangulaire centré etc..). Les cinq zones de Brillouin correspondantes aux cinq réseaux de Bravais 2D ont été représentées sur la figure 1.17 où l'on a également indiqué la zone irréductible ainsi que les points de haute symétrie et les vecteurs de base du réseau réciproque.

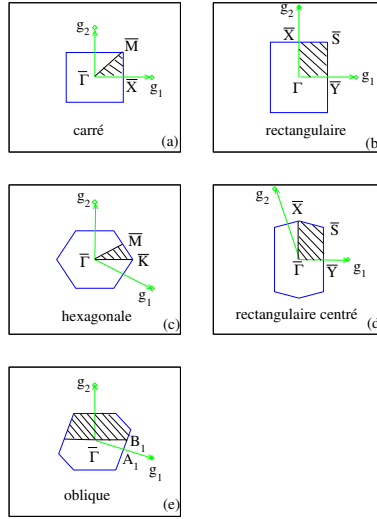


FIG. 1.17 – Zones de Brillouin des cinq réseaux de Bravais 2D et leur partie irréductible (hachurée). Les points de haute symétrie et vecteurs du réseau réciproque sont indiqués.

Il est indispensable d'effectuer des tests assez précis pour s'assurer de la convergence des calculs. Pour se faire nous nous sommes assurés que la variation d'énergie totale par maille du réseau 2D est inférieure au meV lorsque l'on augmente le nombre de points \mathbf{k}_{\parallel} .

Enfin notons que la prise en compte du recouvrement complique le problème à deux niveaux : d'une part, par la nécessité de résoudre une équation aux valeurs propres généralisée, d'autre part par la difficulté de définir

des grandeurs locales, comme les densités d'états ou les charges. Les quantités locales ne sont *a priori* pas définies de manière unique mais l'approche la plus classique est d'utiliser la formulation de Mulliken [22, 23, 24]. Les détails sont donnés dans l'appendice. Sur le plan algorithmique la prise en compte des recouvrements alourdit les calculs du fait de la nécessité d'effectuer des sommes supplémentaires sur les voisins environnants chaque site dans le calcul des grandeurs locales (notamment la charge comme le montre l'équation A.1).

1.5.3 Potentiels empiriques [P11]

Les potentiels empiriques utilisés sont du type potentiel “d’immersion” où l'énergie totale d'un système d'atomes situés aux positions \mathbf{R}_i est de la forme :

$$E_{\text{tot}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_i, \dots) = \sum_{\substack{i,j, \\ j \neq i}} V(R_{ij}) f_c(R_{ij}) + \sum_i F(g_i) \quad (1.20)$$

avec

$$g_i = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} g(R_{ij}) f_c(R_{ij})$$

Le potentiel de paire $V(r)$, la fonction “densité” $g(r)$ et la fonction d’immersion $F(g)$ sont des fonctions paramétrées dont les paramètres sont obtenus par ajustement aux moindres carrés sur des grandeurs expérimentales et (ou) *ab-initio*. La fonction f_c est une fonction de coupure qui limite la portée d’interactions, en général à quelques distances interatomiques. Elle peut également être ajustée. Ce type de potentiel est aussi appelé potentiel à N corps pour les distinguer des potentiels de paires classiques.

Il est intéressant de remarquer que la forme du potentiel est la même pour les potentiels du type “second moment” [19] ($F \propto -\sqrt{g}$) et pour les potentiels de type EAM [18]. L'interprétation physique des composantes du potentiel, et en particulier du terme d’immersion, est totalement différente (proportionnel à la largeur quadratique moyenne de la densité d'états en fonction des intégrales de saut pour le SMA, énergie d’immersion d’un atome dans un jellium pour l’EAM). Mais finalement les justifications initiales du potentiel ne sont plus véritablement invoquées et l’objectif est de trouver une forme suffisamment flexible sans devenir trop compliquée pour reproduire avec fiabilité un certain nombre de grandeurs physiques. Le développement de potentiels est un travail souvent très fastidieux mais lorsqu’un nouveau potentiel fiable arrive sur le “marché” cela donne la possibilité d’effectuer des simulations sur des systèmes de taille considérable, car il est facile de calculer l'énergie, les forces etc... Précisons enfin que ces potentiels sont bien adaptés aux métaux de transition et nobles (mais aussi aux métaux simples) de structure compact fcc ou hcp. En revanche pour les métaux de transition bcc du milieu des séries il faut souvent rajouter des termes angulaires *ad hoc* comme cela a été proposé par Baskes [25] avec le Modified Embedded-Atom Model (MEAM), ou bien faire des calculs de liaisons fortes au delà du second moment.

J’ai moi-même développé un potentiel pour décrire précisément les phonons dans le cuivre. Ce potentiel s’obtient en modifiant légèrement le potentiel de type “second moment” par l’utilisation d’une fonction F du type $g^{2/3}$. En revanche il n’est pas suffisamment élaboré pour décrire avec précision la diffusion sur la surface (111) du cuivre, c’est pourquoi pour les études sur la diffusion (P14) j’ai préféré utiliser celui développé par Mishin [26] qui est un peu moins bon pour les phonons mais décrit de manière remarquable l'énergétique, notamment la stabilité relative des phases (fcc, hcp, bcc).

L'avantage de ces potentiels d'immersion est qu'ils ont tous la même forme générale et il est donc très simple de modifier un programme pour utiliser un nouveau type de potentiel. En effet, connaissant l'expression analytique de F , g , V et f_c , les forces où les contraintes sont données analytiquement en fonction des dérivées premières de ces fonctions. Les constantes élastiques ou la matrice dynamique s'expriment en fonctions de leurs dérivées secondes. Les expressions générales sont un peu compliquées, mais une fois programmées, l'implémentation de nouveaux potentiels est immédiate (annexe B).

1.5.4 L'approximation harmonique [P11]

Les propriétés vibrationnelles dans l'approximation harmonique sont déterminées par la matrice dynamique $D_{i\alpha,j\alpha'}$

$$D_{i\alpha,j\alpha'} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial R_{i\alpha} \partial R_{j\alpha'}} \right]$$

où M_i est la masse de l'atome i et $R_{i\alpha}$ la composante α (x, y, z) du vecteur position \mathbf{R}_i . L'expression analytique de D est relativement compliquée (voir annexe B). Notons un point important : la portée de la matrice dynamique s'étend deux fois plus loin que le potentiel lui-même, cette propriété est directement liée au caractère à “ N corps” du potentiel. En effet pour un potentiel de paires, la portée de la matrice dynamique est la même que celle du potentiel.

Pour un réseau périodique à 2D on applique l'équivalent du théorème de Bloch et le problème se ramène à l'étude de la matrice dynamique $D(\mathbf{k}_{\parallel})$ dans l'espace réciproque (transformée de Fourier de la matrice dynamique dans l'espace réel). La diagonalisation de la matrice dynamique de taille $3N_a \times 3N_a$ (N_a nombre de plans atomiques de la couche) nous fournit le spectre vibrationnel du système. Comme dans un calcul de structure électronique, le calcul de grandeurs intégrées telle que la densité de fréquence phononique $n(\nu)$, nécessite une sommation dans la zone de Brillouin. La différence essentielle provient du fait que les phonons étant des bosons il n'y a pas de niveau de Fermi ! De même on peut calculer les grandeurs énergétiques comme l'énergie libre vibrationnelle [7] :

$$F^{vib} = k_B T \int_0^{+\infty} \ln \left(2 \sinh \frac{h\nu}{2k_B T} \right) n(\nu) d\nu \quad (1.21)$$

Il est clair que toutes les grandeurs énergétiques définies précédemment possèdent une contribution vibrationnelle, généralement très faible, mais qui peut jouer un rôle lorsque les bilans énergétiques mettent en jeu de petites énergies comme l'interaction entre marches où la stabilité d'une vicinale vis à vis du facettage.

1.5.5 Le potentiel de paires effectif (PPE) [P9]

Vitos *et al.* [27] ont proposé un modèle très simple de potentiel de paires sur réseau fixe (il s'agit tout simplement d'un modèle d'Ising sur réseau) où l'énergie du système s'écrit :

$$E_{\text{tot}} = - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V_{ij}$$

Par commodité on a appelé $2V_{ij}$ l'énergie d'interaction entre l'atome i et l'atome j . Sur réseau fixe et pour une portée d'interaction allant jusqu'au n_s ième voisins l'énergie prend la forme :

$$E_{\text{tot}} = - \sum_i \left(\sum_{s=1}^{n_s} Z_s^i V_s \right)$$

Z_s^i étant le nombre de voisins dans la s ème sphère de coordinance de l'atome i . Dans le cas du réseau cubique à faces centrées, Vitos a limité la portée des interactions jusqu'aux troisièmes voisins inclus, et son modèle possède donc trois paramètres V_1 , V_2 et V_3 qu'il détermine à l'aide des énergies de surfaces des 3 surfaces les plus denses (111), (001), et (110). Toute énergie de défaut faisant intervenir des liaisons coupées s'obtient comme combinaison linéaire des V_i [27]. On s'attend à ce que ce modèle soit justifié pour calculer des énergies de défaut de surfaces dont les coordinances mises en jeu (liaisons coupées) sont proches de celles des surfaces (111), (001) et (110), sur lesquelles elles sont ajustées. En revanche le calcul d'une énergie de défaut volumique à l'aide des ces paramètres serait désastreuse.

1.6 Calcul des énergies [P9]

1.6.1 La méthode des couches

On modélise une surface à l'aide d'une couche isolée formée d'un nombre N_a de plans atomiques suffisant pour que les deux surfaces n'interfèrent pas. L'épaisseur totale de la couche dépend fortement du type de phénomène que l'on souhaite étudier. S'il s'agit de diffusion à la surface, l'épaisseur peut être relativement limitée, en revanche si l'on souhaite décrire un phénomène comme l'interaction élastique entre deux adatoms ou entre deux marches qui sont des phénomènes à longue portée il est clair qu'il faudra prendre des couches de grande épaisseur. De même la détermination de la dispersion d'un état de surface, ou l'étude du magnétisme de surface peut parfois nécessiter l'utilisation de couches relativement épaisses. Chaque problème est un peu un cas particulier et il faut toujours faire des tests de convergence avant d'aborder un problème nouveau. Un bon test est de vérifier qu'il existe un nombre suffisant de plans internes qui ont un comportement proche de celui du matériau volumique.

Typiquement dans les cas que nous avons abordés le nombre de plans atomiques est de l'ordre d'une dizaine pour une surface plate et de l'ordre de $p \times 10$ pour une surface vicinale de type $p(h_0k_0l_0) \times (h_1k_1l_1)$. A noter que la distance interplanaire est de plus en plus petite à mesure que les indices de Miller de la surface sont grands comme il apparaît sur la figure 1.18 représentant une coupe de la couche d'orientation $6(111) \times (\bar{1}11) = (233)$.

1.6.2 Energie de surface

Principe du calcul

L'énergie de surface est l'énergie d'excès par rapport à l'énergie de volume pour créer une surface. Si l'on note E_{vol} l'énergie de volume par atome et E_{couche} l'énergie par atome de surface d'une couche de N_a plans atomiques alors l'énergie de surface E_{surf} par atome de surface est donnée par la formule :

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{couche}} - N_a E_{\text{vol}}}{2} \quad (1.22)$$

le facteur 1/2 provenant du fait que la couche présente 2 surfaces. Cette formule est très simple mais un problème numérique se pose lorsque le nombre de couches est grand, ce qui est le cas des surfaces vicinales. En effet l'énergie de volume est multipliée par le nombre de plans atomiques N_a , une petite erreur sur l'énergie de

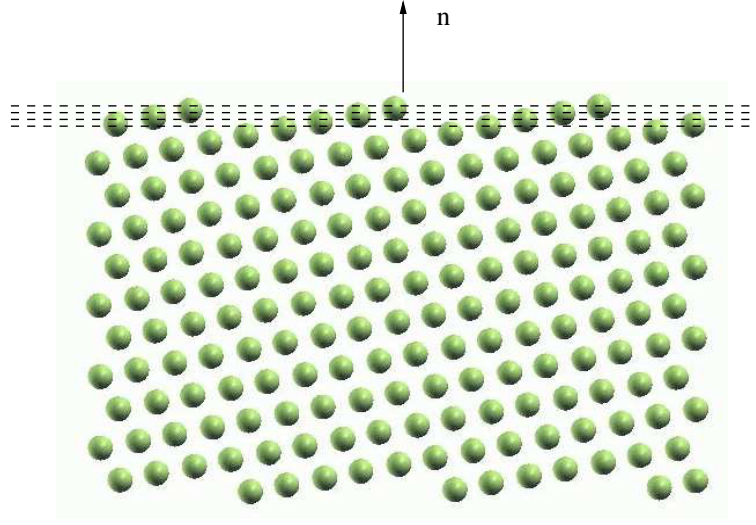


FIG. 1.18 – Coupe transverse d’une couche d’orientation (233) (ou $(6(111) \times (\bar{1}11))$) mettant en évidence les plans atomiques successifs (en pointillés).

volume se trouve ainsi amplifiée. Il est donc indispensable de déterminer l’énergie de volume avec suffisamment de précision. Si la précision souhaitée sur l’énergie de surface est de ϵ la précision sur l’énergie de volume devra être de ϵ/N_a . Pour les surface vicinales à terrasses larges la précision sur l’énergie de volume doit donc être très grande. Le paramètre essentiel pour améliorer la précision est le nombre de points \mathbf{k} .

Les paramètres du potentiel de paires effectif

Comme nous l’avons déjà mentionné les paramètres V_1 , V_2 et V_3 du modèle de paires effectif sont déterminés à partir des énergies de surface des 3 surfaces de bas indice du réseau cubique à faces centrées. L’expression analytique des trois énergies de surface E_{111} , E_{001} , E_{110} en fonction des interactions de paires, s’écrit :

$$\begin{cases} E_{111} &= 3V_1 + 3V_2 + 12V_3 \\ E_{001} &= 4V_1 + 2V_2 + 16V_3 \\ E_{110} &= 6V_1 + 4V_2 + 20V_3 \end{cases}$$

L’inversion de ce système conduit à :

$$\begin{cases} V_1 &= E_{110} - E_{111} - \frac{1}{2}E_{001} \\ V_2 &= \frac{2}{3}E_{111} - \frac{1}{2}E_{001} \\ V_3 &= \frac{1}{6}[E_{111} + \frac{3}{2}(E_{001} - E_{110})] \end{cases}$$

Afin de comparer les résultats de diverses méthodes de calculs de structure électronique (*ab-initio* et liaisons fortes) nous avons déterminé les paramètres PPE obtenus à partir des énergies de surface calculées à l’aide de codes basés sur différentes techniques de résolution de l’équation de Schrödinger : liaisons fortes (P9), LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital [27, 28]), KKR (Korringa, Kohn, Rostoker [29]), pseudo potentiel [30] etc.. Le résultat est assez surprenant car il montre une grande disparité d’une méthode à l’autre comme on le voit sur le tableau 1.2.

	Energies de surface (eV/atom)						Reference	r_{001}	r_{110}
	(111)	(100)	(110)	V_1	V_2	V_3			
Rh	1.091	1.379	2.112	0.332	0.038	-0.001	LFspd P9	1.26	1.93
	1.002	1.310	1.919	0.262	0.013	0.015	Vitos <i>et al.</i> [27]	1.31	1.91
	0.99	1.27	1.84	0.215	0.025	0.023	Methfessel <i>et al.</i> [28]	1.28	1.86
	1.11	1.47	2.13	0.285	0.005	0.020	Eichler <i>et al.</i> [30]	1.32	1.92
	1.034	1.404	2.047	0.311	-0.013	0.012	Galanakis <i>et al.</i> [29]	1.36	1.98
Pd	0.665	0.828	1.317	0.238	0.029	-0.011	LFspd P9	1.24	1.98
	0.824	1.152	1.559	0.159	-0.027	0.036	Vitos <i>et al.</i> [27]	1.40	1.89
	0.68	0.89	1.33	0.205	0.008	0.003	Methfessel <i>et al.</i> [28]	1.31	1.95
	0.822	1.049	1.596	0.250	0.014	0.0	Galanakis <i>et al.</i> [29]	1.28	1.94
Cu	0.581	0.748	1.121	0.166	0.013	0.004	LFspd P9	1.29	1.93
	0.707	0.906	1.323	0.163	0.018	0.014	Vitos <i>et al.</i> [27]	1.28	1.87
	0.675	0.874	1.327	0.215	0.013	-0.001	Galanakis <i>et al.</i> [29]	1.30	1.97
Pt	1.01	1.45	2.18	0.441	-0.055	-0.012	LFspd P15	1.44	2.16
	1.10	1.50	2.26	0.410	-0.017	-0.007	FLAPW-LDA P15	1.36	2.05
	0.85	1.16	1.70				FLAPW-GGA P15	1.37	2.01
	1.00	1.38	2.01	0.316	-0.020	0.010	Vitos <i>et al.</i> [27]	1.37	2.00
	0.96	1.27	1.97	0.38	0.002	-0.016	Galanakis <i>et al.</i> [29]	1.33	2.06

TAB. 1.2 – Energies des 3 surfaces de bas indice et potentiels d’interaction effectifs V_1 , V_2 et V_3 correspondants, pour différents calculs de structure électronique. P9 correspond à notre calcul de liaisons fortes.

La dispersion des énergies de surface (non relaxées) se répercute naturellement sur les valeurs des potentiels d’interaction dont même le signe peut varier d’un calcul à l’autre. En revanche les rapports $r_{001} = E_{001}/E_{111}$ et $r_{110} = E_{110}/E_{111}$ sont beaucoup plus proches et peu différents du rapport du nombre de liaisons coupées entre premiers voisins.

1.6.3 Energie de marche

Principe du calcul

L’énergie de marche par unité de longueur de marche a été définie par la formule [1.8], mais il est souvent plus pratique d’utiliser l’énergie de marche par atome de marche E_{marche} . Vitos *et al.* [27] utilisent une expression très pratique qui, de plus, à l’avantage de bien mettre en évidence les paramètres essentiels. L’énergie de marche par atome de marche d’une surface vicinale $p(h_0k_0l_0) \times (h_1k_1l_1)$ s’écrit :

$$E_{marche}(p) = E_{surf}(p) - (p - 1 + f)E_{surf}(\infty) \quad (1.23)$$

où $E_{surf}(p)$ est l’énergie de surface par atome de surface de la surface $p(h_0k_0l_0) \times (h_1k_1l_1)$, $E_{surf}(\infty)$ est l’énergie de surface de même orientation que la terrasse. f est le facteur géométrique correspondant à la projection de la contremarche sur la terrasse. Ici aussi un problème numérique se pose pour les surfaces vicinales de larges terrasses : il est nécessaire de calculer $E_{surf}(\infty)$ avec une précision $\epsilon/(p - 1 + f)$ si la précision souhaitée pour l’énergie de marche est de ϵ .

L’énergie d’une marche isolée est obtenue pour des largeurs de terrasse suffisamment grandes (typiquement $7 < p < 9$) pour que l’interaction entre marches soit négligeable.

Validité du modèle de potentiel de paires effectif

Dans la section précédente les paramètres PPE ont été déterminés à l'aide des énergies des 3 surfaces denses. Par définition ces trois énergies sont parfaitement reproduites. Pour valider ce modèle il est indispensable de comparer les énergies de défaut obtenues par un calcul complet et par la méthode PPE. Notons que dans le modèle PPE avec une portée d'interaction limitée aux troisièmes voisins, il n'existe pas d'interactions entre marches. En conséquence, l'énergie de marche donnée par la formule 1.23 ne dépend pas de p et son expression analytique donnée dans le tableau 1.3 est valable même pour $p = 2$.

	Surfaces vicinales	Energie de marche E_{marche} (eV/atom)						
	$p \rightarrow \infty$	LFspd	PPE					
				LFspd	Vitos	Methfessel	Eichler	Galanakis
Rh	$p(111) \times (100)$	0.638	$2V_1 + 4V_3$	0.657	0.583	0.520	0.650	0.670
	$p(111) \times (\bar{1}11)$	0.645	$2V_1 + 4V_3$	0.657	0.583	0.520	0.650	0.670
	$p(100) \times (111)$	0.393	$V_1 + 2V_2$	0.407	0.288	0.265	0.295	0.285
	$p(100) \times (010)$	0.747	$2V_1 + 2V_2$	0.738	0.550	0.480	0.580	0.596
	$p(110) \times (111)$	0.056	$V_2 + 2V_3$	0.035	0.043	0.070	0.045	0.011
Pd	$p(111) \times (100)$	0.425	$2V_1 + 4V_3$	0.429	0.460	0.423		0.500
	$p(111) \times (\bar{1}11)$	0.432	$2V_1 + 4V_3$	0.429	0.460	0.423		0.500
	$p(100) \times (111)$	0.289	$V_1 + 2V_2$	0.295	0.106	0.222		0.298
	$p(100) \times (010)$	0.536	$2V_1 + 2V_2$	0.533	0.265	0.427		0.548
	$p(110) \times (111)$	0.027	$V_2 + 2V_3$	0.006	0.045	0.015		0.024
Cu	$p(111) \times (100)$	0.348	$2V_1 + 4V_3$	0.347	0.380			0.426
	$p(111) \times (\bar{1}11)$	0.345	$2V_1 + 4V_3$	0.347	0.380			0.426
	$p(100) \times (111)$	0.191	$V_1 + 2V_2$	0.192	0.200			0.241
	$p(100) \times (010)$	0.352	$2V_1 + 2V_2$	0.359	0.363			0.456
	$p(110) \times (111)$	0.060	$V_2 + 2V_3$	0.020	0.046			0.011
Pt	$p(111) \times (100)$	0.784	$2V_1 + 4V_3$	0.832	0.670			0.697
	$p(111) \times (\bar{1}11)$	0.815	$2V_1 + 4V_3$	0.832	0.670			0.697
	$p(100) \times (111)$		$V_1 + 2V_2$	0.330	0.277			0.384
	$p(100) \times (010)$		$2V_1 + 2V_2$	0.771	0.593			0.764
	$p(110) \times (111)$		$V_2 + 2V_3$	-0.080	-0.001			-0.029

TAB. 1.3 – Energies de marche obtenues par des calculs de liaisons fortes complets et par la méthode PPE ajustée sur différents calculs de structure électronique : liaisons fortes (**P9** et **P15**) et *ab-initio* (Vitos et al. [27], Methfessel et al. [28], Eichler et al. [30])

Dans le tableau 1.3 nous avons présenté le résultat d'un calcul de liaisons fortes complet d'énergies des marches isolées avec celui obtenu par la méthode PPE. Il apparaît immédiatement que la précision de la méthode PPE est assez bonne puisque les différences sont au plus de 0.03 eV ce qui est tout à fait satisfaisant. Cela permet de justifier en partie l'utilisation du modèle d'Ising pour l'analyse de certains phénomènes de surface, par exemple la fluctuations statistique des marche avec la température. Remarquons que les écarts entre le modèle PPE et le calcul complet sont plus ou moins du même ordre de grandeur que le potentiel d'interaction V_2 , en conséquence un modèle limités aux premiers voisins uniquement donnera des résultats "sensés" si l'on ne tente pas de reproduire des comportements physiques trop sensibles aux interactions plus lointaines. La limite du modèle d'Ising a d'ailleurs été mis en évidence expérimentalement récemment par une étude de la rigidité des marches en fonction de l'orientation, sur la surface Cu(001) [31].

En revanche le modèle PPE nous permet d'obtenir une bonne estimations des grandeurs énergétiques. Dans le tableau 1.3 nous présentons également les énergies de marche obtenues avec la méthode PPE à partir des calculs *ab-initio* LMTO, KKR et pseudo-potentiels. La dispersion déjà observée sur les énergies de surface est encore plus marquée en valeur relative puisqu'on observe un facteur trois par exemple entre le calcul de Galanakis et celui de Vitos pour l'énergie de marche de la surface $p(100) \times (111)$ du Palladium. On remarquera que l'expression analytique de l'énergie de marche de la surface $p(100) \times (111)$ dans le modèle PPE fait intervenir $2V_2$, or il existe une grande disparité sur ce potentiel d'interaction entre les différentes méthodes qui se répercute sur la valeur de l'énergie de marche. Enfin il est intéressant de remarquer que l'énergie de marche PPE du Platine sur la surface (110) est négative (quelque soit le modèle de calcul), ce qui est une bonne indication de l'instabilité de cette surface qui, on le sait, se reconstruit en rangées manquantes. Un calcul complet confirme d'ailleurs ce résultat (P15).

La forme d'équilibre des îlots

La connaissance de l'énergie de marche de différentes orientations denses permet *via* le théorème de Wulff 2D de remonter à la forme d'équilibre des îlots, comme cela a été démontré dans la section 1.4.5. A partir des énergies de marche des deux orientations les plus denses des surfaces (111) et (001) du cuivre nous avons ainsi pu déduire que les îlots forment un hexagone quasi régulier de symétrie 3 sur la surface (111), et un carré à coins coupés sur la surface (001) (Fig. 1.19). Ces résultats semblent en bon accord avec l'expérience [17].

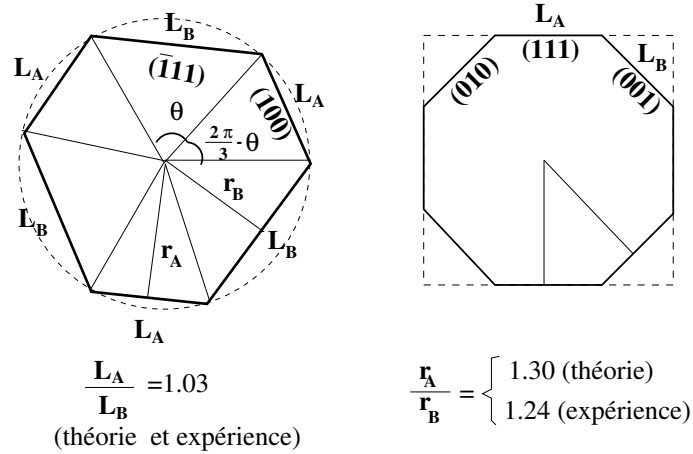


FIG. 1.19 – Forme d'équilibre d'îlots homoépitaxiés de Cuivre sur les surfaces (111) et (100)

En revanche l'utilisation du modèle PPE conduit à des énergies de marche A et B de la surface (111) identiques, en conséquence dans ce modèle les îlots sont toujours parfaitement hexagonaux. Seul un calcul de structure électronique complet permettra de faire la distinction entre les deux types de marches. En ce qui concerne les îlots sur la surface (001) leur forme d'équilibre dépend du rapport des énergies E_{marche}^A de marches A (contremarche d'orientation (111)) et E_{marche}^B de marche B (contre marche d'orientation (010)). Si $E_{\text{marche}}^A/E_{\text{marche}}^B \leq 1/2$ les îlots sont des carrés sinon ce sont des carrés à coins coupés. L'expression analytique des énergies dans le modèle PPE nous montre que cette condition dépend du signe de V_2 : si V_2 est positif les îlots sont des carrés à coins coupés et de simples carrés dans le cas contraire. Il en ressort d'après nos calculs que seul le Platine pourrait présenter des îlots carrés. Mais la dispersion des résultats *ab-initio* montre que la réponse n'est pas si simple car le signe de V_2 varie d'un calcul à l'autre.

1.6.4 Energie de cran

Une astuce géométrique

La valeur de l'énergie de cran peut s'obtenir à l'aide d'une expression tout à fait identique à celle utilisée pour l'énergie de marche par atome [1.23] :

$$E_{cran} = E_{marche,c}(p_c) - (p'_c - 1 + f'_c)E_{marche}(p)$$

où $E_{marche,c}(p_c)$ et $E_{marche}(p)$ sont respectivement les énergies de marche par atome de marche d'une surface vicinale crantée et d'une surface vicinale simple à marches denses. p_c est le nombre de rangées atomiques non denses entre deux marches crantées, p'_c le nombre d'atomes entre deux crans consécutifs, f'_c le facteur géométrique du même type que f pour les surfaces vicinales et enfin p est le nombre de rangées atomiques denses entre deux marches denses. Le problème de cette définition est qu'elle fait appel à des mailles obliques de grande taille, surtout qu'il faut faire tendre p , p_c et p'_c vers l'infini pour obtenir l'énergie d'un cran isolé. Nous avons préféré utiliser une approche plus simple introduite par Feibelman [32], basée sur les cellules unités représentées sur la figure 1.20.

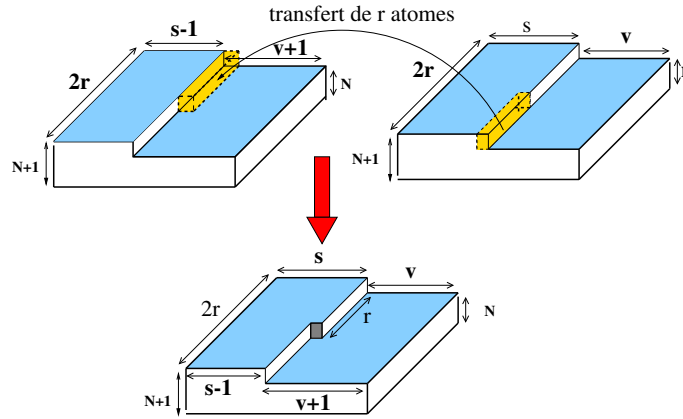


FIG. 1.20 – Cellules unités utilisées pour le calcul de l'énergie de cran. On considère deux cellules unités de même taille latérale, de longueur $2r$ atomes et de largeur $s + v$ atomes, conduisant à un système formé d'une succession périodique de "tranchées" de largeur v atomes dans un cas (cellule en haut à droite) et $v + 1$ atomes dans l'autre (cellule en haut à gauche). Le nombre N de couches sous la tranchée étant le même dans les deux cas. Un bloc de r atomes de l'arête de la marche (pointillés) est transféré de la cellule de droite à la cellule de gauche conduisant à deux cellules identiques à celle du bas.

Cette approche est justifiée si l'on peut négliger les interactions entre crans. Elle a l'avantage d'utiliser des cellules unités dont la périodicité est parallèle au plan des terrasses, ce qui simplifie les calculs et permet également de tirer profit d'un certain nombre de compensation d'erreurs. L'énergie de formation de cran s'obtient alors par la formule :

$$4E_{cran} = 2E_{couche,c} - [E_{couche}(s, v) + E_{couche}(s - 1, v + 1)]$$

où $E_{couche,c}$ est l'énergie totale par cellule unité du système cranté, $E_{couche}(s, v)$ est l'énergie totale par cellule unité du système formé de bandes de largeur s et de tranchées de largeur v où les rangées sont de longueur $2r$.

Analyse par potentiel de paires effectifs

L'analyse avec le potentiel de paires effectif donne un résultat très simple puisque l'énergie de cran d'une marche dense est tout simplement égale à la moitié de l'énergie d'interaction entre atomes premiers voisins c'est à dire V_1 . On constate sur le tableau 1.4 que l'approximation PPE donne une bonne estimation de l'énergie de cran. En effet, les écarts sont au plus de 0.03eV comme dans le cas des énergies de marche.

(terrasse)×(contre-marche)	Rh	Pd	Cu		
			LFspd	autres calculs	Expériences
$(111) \times (100)$	0.339	0.249	0.143	0.092 [32]	0.113 ± 0.007 [17]
$(111) \times (\bar{1}11)$	0.329	0.242	0.148	0.117 [32]	0.121 ± 0.007 [17]
$(100) \times (111)$	0.349	0.247	0.146	0.139 [33]	0.123 [34] 0.129 ± 0.009 [17]
V_1	0.332	0.238	0.166		

TAB. 1.4 – Energie de cran pour différentes marches denses du Rhodium, Palladium et Cuivre (en eV).

1.7 Les interactions entre marches [P9, P11]

Nous avons évoqué succinctement l'existence d'interactions entre marches. Ces interactions peuvent être de nature très différente que nous allons présenter plus en détail.

1.7.1 Interactions élastiques

Les calculs présentés jusqu'à présent ont été effectués sur réseau rigide, c'est à dire que les positions atomiques n'ont pas été relaxées pour obtenir la configuration d'équilibre. Or pour toute surface on observe des phénomènes de relaxation des plans atomiques. Cette relaxation est d'autant plus forte que les atomes ont perdu des voisins par rapport au volume. Les atomes de bord de marche notamment ont une coordinance plus faible que les atomes de la terrasse et vont en conséquence subir une relaxation plus importante, comme illustré sur la figure 1.21 qui représente schématiquement le champ de déformation autour d'une marche de la surface Cu(1, 1, 17)

Une marche peut-être vue comme une perturbation locale par rapport à la surface "plate" (de même orientation que la terrasse). Or une surface vicinale est formée d'une succession périodique de marches et ces différents champs de déformation vont interagir et donner naissance à une énergie d'interaction. L'énergie de marche E_{marche} d'une surface vicinale $p(h_0k_0l_0) \times (h_1k_1l_1)$ dépend donc de la largeur p des terrasses Cet effet est mis en évidence sur la figure 1.22, représentant l'énergie de marche en fonction de p pour les deux surfaces Cu $p(100) \times (111)$ et Cu $p(111) \times (100)$, obtenue par un calcul utilisant un potentiel empirique.

La variation de l'énergie de marche en fonction de la distance entre marche est une courbe convexe décroissante qui met en évidence le caractère répulsif de l'interaction élastique. En fait ces arguments peuvent être rendus plus précis à l'aide d'un calcul d'élasticité linéaire. Il existe deux approches possibles pour résoudre le problème d'élasticité de surface : une approche standard utilisant la transformée de Fourier [5] et une (très) astucieuse dans l'espace réel développée initialement par Landau et Lifschitz [35, 36, 11]. Nous présenterons seulement la seconde car une fois les formules de base (8.18 et 8.19 [35]) démontrées, le principe est relativement simple (même si l'élasticité cache parfois des difficultés insoupçonnées...). L'énergie élastique emmagasinée sous l'effet d'une force $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ appliquée sur une surface S s'écrit :

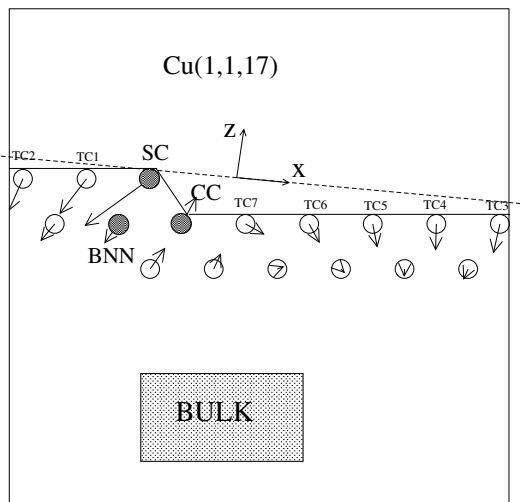


FIG. 1.21 – Coupe transverse du champ de déplacement autour de la marche de la surface Cu(1,1,17).

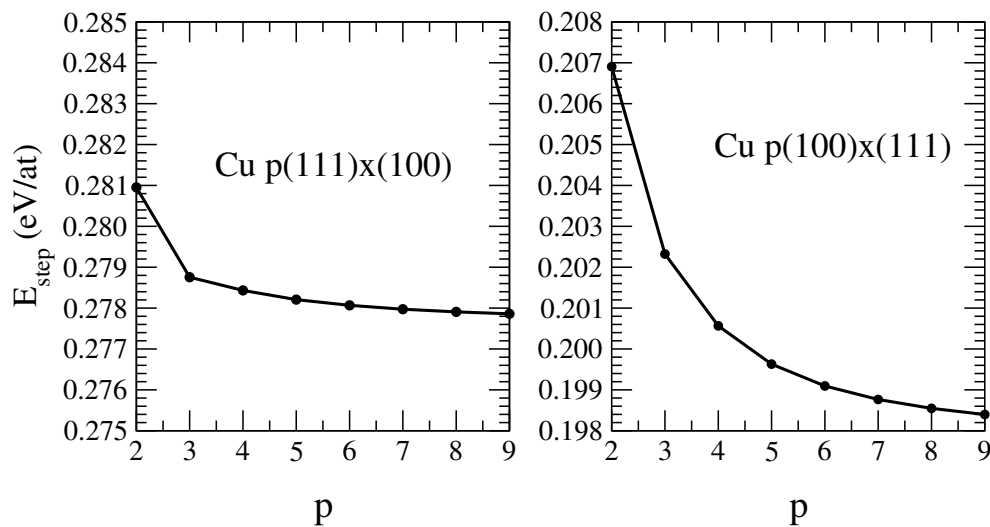


FIG. 1.22 – Energie de marche en fonction de la largeur de terrasse des surfaces $p(100) \times (111)$ et $p(111) \times (100)$ du cuivre obtenue à l'aide d'un potentiel empirique

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \iint_S \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) dS$$

où $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ est le déplacement au point \mathbf{r} sous l'influence de la force $\mathbf{F}(\mathbf{r})$. La forme analytique de ce déplacement est connue pour quelques cas simples, notamment pour une force ponctuelle $\mathbf{F}\delta(x)\delta(y)$ appliquée en un point de la surface, ce qui nous permet de déduire la fonction de Green $G_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, avec $(\alpha, \alpha') = (x, y, z)$. Le déplacement pour une force quelconque $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$v_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha'} \iint_S G_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') F_{\alpha'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

Si l'on considère à présent l'énergie élastique créée par l'application de 2 forces $\mathbf{F}_1(\mathbf{r})$ et $\mathbf{F}_2(\mathbf{r})$ on obtient :

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \iint_S (\mathbf{F}_1(\mathbf{r}) + \mathbf{F}_2(\mathbf{r})) \cdot (\mathbf{v}_1(\mathbf{r}) + \mathbf{v}_2(\mathbf{r})) dS$$

Le terme croisé

$$\mathcal{E}_{1-2} = \frac{1}{2} \iint_S \mathbf{F}_1(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{v}_2(\mathbf{r}) + \mathbf{F}_2(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{v}_1(\mathbf{r}) dS$$

correspond à l'énergie d'interaction élastique entre les champs de force 1 et 2. La difficulté lorsque l'on veut étudier la perturbation engendrée par un défaut est de déterminer la force qui modélise la présence de ce défaut. Un adatome sur une surface peut être modélisé par un dipôle ponctuel alors qu'une marche est modélisée par une ligne de dipôles dont l'orientation dépend fortement de la géométrie et du matériau et ne peut être connue *a priori*. Le calcul de l'énergie élastique d'interaction entre deux lignes de dipôles montre que l'énergie d'interaction entre marches par unité de longueur de marche $\mathcal{E}_{int}^{elast}$ est positive et se comporte en $1/l^2$, l étant la distance entre les deux marches.

$$\mathcal{E}_{int}^{elast} = \frac{A_{elast}}{l^2} \quad ; \quad A_{elast} > 0$$

Cette expression n'est valable que dans la limite élastique, c'est à dire pour des marches suffisamment éloignées. A ce titre, l'énergie de marche en fonction de la distance entre marches (Fig. 1.22) obtenue à l'aide d'un potentiel empirique, ne peut en général pas être ajusté par une loi du type A/l^2 . L'ajustement à l'aide d'expression du type $A/l^2 + B/l^3$ ($A > 0$ et $B < 0$) est souvent bien meilleur, mais le comportement asymptotique est préservé.

1.7.2 Interactions électrostatiques

L'énergie d'interaction la plus évidente est l'énergie électrostatique. En effet la présence d'une marche modifie le nuage électronique en le dissymétrisant et engendre un moment électrique. L'énergie d'interaction dipôle-dipôle entre deux marches parallèles distantes de l se comporte comme $1/l^2$ mais suivant l'orientation du dipôle elle peut être attractive (énergie négative) ou répulsive (énergie positive) [37] :

$$\mathcal{E}_{int}^{dip} = \frac{A_{dip}}{l^2} \quad \text{avec} \quad A_{dip} > 0 \text{ ou } A_{dip} < 0 \text{ selon l'orientation du dipôle}$$

L'ordre de grandeur de cette interaction est en fait très mal connue car elle nécessite un calcul de structure électronique précis qui permet en principe de déterminer ce dipôle au voisinage de la marche ce qui n'est pas simple dans la pratique

1.7.3 Interactions entropiques

A température non nulle les marches d'une surface vicinale sont soumises aux fluctuations thermiques et ne sont plus droites, elles présentent une multitude de crans et la distance entre deux marches fluctue. Cependant il existe une contrainte géométrique forte qui empêche le croisement de deux marches. Le désordre lié aux fluctuations des marches est donc restreint par cette contrainte de non croisement ce qui diminue la contribution entropique de ce désordre. En conséquence la contribution entropique à l'énergie $-TS_{fluct}$ est moins grande en valeur absolue que si la marche était isolée, ce qui conduit à un terme d'interaction "entropique" répulsif. On montre, par analogie avec un système de fermions en interactions [38] que cette énergie d'interaction se comporte également en $1/l^2$ pour de faibles densité de marche :

$$E_{int}^{entro} = \frac{A_{entro}(T)}{l^2} \quad ; \quad A_{entro} > 0$$

1.7.4 Extension au cas d'une succession périodique de marches

On vient de montrer que l'énergie d'interaction élastique, entropique et électrostatique E_{int}^{ij} entre deux marches i et j distantes de l_{ij} est de la forme A/l_{ij}^2 . Si l'on considère à présent une surface vicinale formée d'une succession de marches, l'énergie totale d'interaction du système est donné par :

$$E_{int}^{tot} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{A}{l_{ij}^2}$$

dans le cas d'une surface vicinale simple dont deux marches consécutives sont espacées de la distance l , l'énergie d'interaction ramené à une marche s'écrit :

$$E_{int} = \frac{A}{2l^2} \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{+\infty} \frac{1}{n^2}$$

La formule bien connue $\sum_{n=1}^{+\infty} 1/n^2 = \pi^2/6$ permet d'obtenir l'énergie d'interaction par unité de longueur de marche :

$$E_{int} = \frac{A'}{l^2} \quad \text{avec} \quad A' = \frac{\pi^2}{6} A$$

1.7.5 Interactions électroniques [P9]

Le calcul de structure électronique pour des surfaces vicinales de largeurs de terrasses variables nous montre que l'énergie de marche varie de manière oscillante avec p autour de la valeur correspondant à la marche isolée. Il existe donc des interactions oscillantes entre marches comme le montre la figure 1.23. Ces interactions déjà mises en évidence théoriquement [39] sont d'origine électronique et sont dues aux interférences entre les oscillations de la densité de charge de type Friedel produites par chaque marche.

Il est difficile de dériver une forme analytique générale pour ces interactions car elles dépendent fortement des détails de la structure électronique (par exemple la présence ou non d'état de surface au niveau de Fermi), de

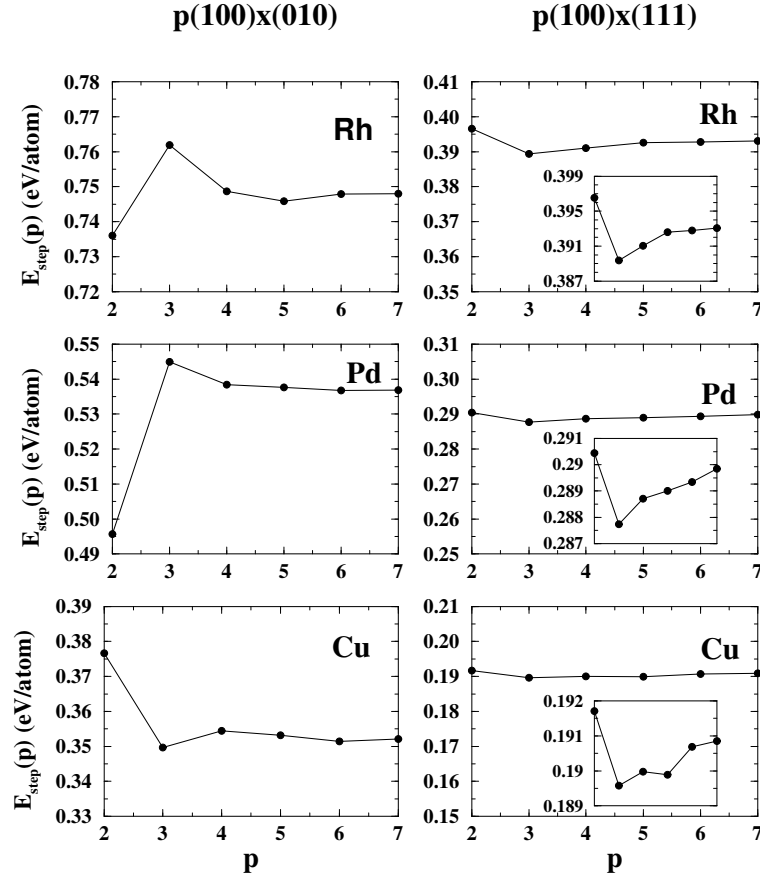


FIG. 1.23 – Energie de marche en fonction de la largeur de terrasse des surfaces $p(100) \times (010)$ et $p(100) \times (111)$ du Rhodium, Palladium et Cuivre par un calcul en liaisons fortes.

la géométrie du système et du matériau considéré. Des oscillations de même nature ont été observées expérimentalement par STM dans le cas d'adatoms sur la surface (111) du cuivre conduisant à une interaction oscillante [40, 41], mais également au voisinage des marches sur les métaux nobles [42]. L'origine de l'observation expérimentale par STM de ces oscillations est liée à l'existence d'un état de surface de Shockley de type sp au niveau de Fermi comme sur toutes les surfaces (111) de métaux nobles [43, 44]. En revanche ce type d'interaction n'a jamais été mis en évidence expérimentalement dans le cas des surfaces vicinales. La raison en est peut-être la technique expérimentale utilisée qui est basée sur la mesure de la fluctuation des largeurs de terrasse avec la température. Or il est tout à fait probable que l'interaction oscillante soit détruite par cette fluctuation de largeur de terrasse.

1.7.6 Interactions phononiques [P11]

Enfin nous avons mis en évidence une interaction d'origine phononique. En effet, le calcul montre que la contribution vibrationnelle à l'énergie de marche varie en fonction de la vicinalité et que cette variation s'amplifie avec la température. Cet effet est illustré sur la figure 1.24 représentant la variation avec la température et avec la largeur des terrasses, de la contribution vibrationnelle F_{marche}^{vib} à l'énergie de marche, dans le cas du cuivre.

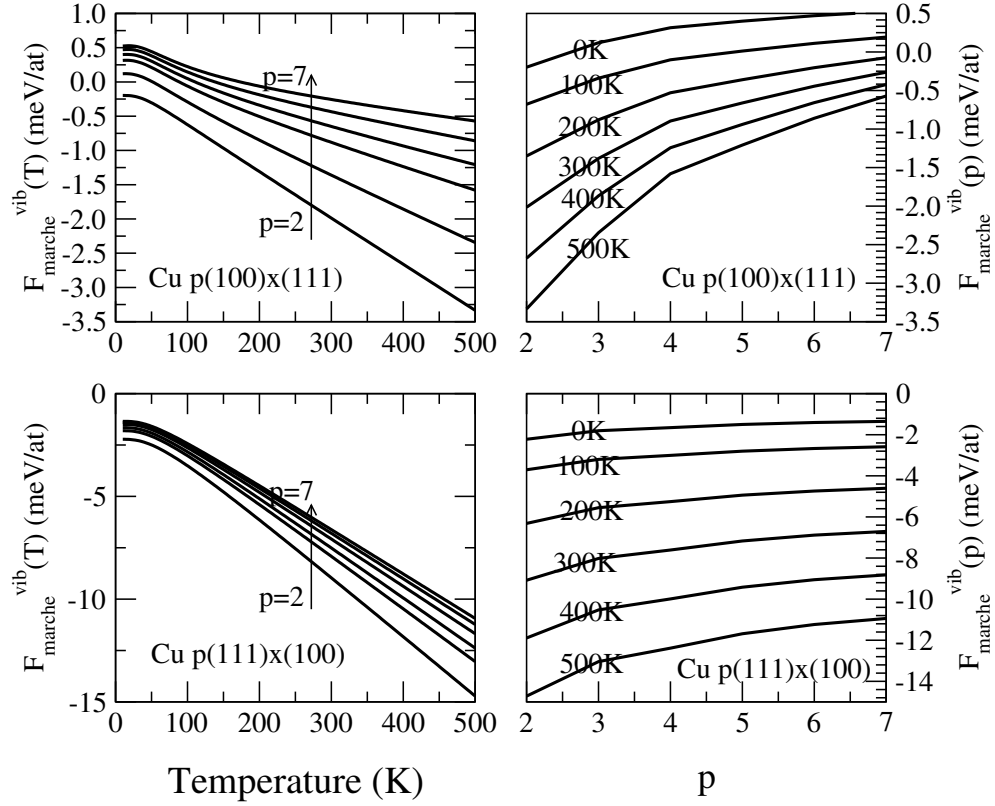


FIG. 1.24 – Contribution vibrationnelle à l'énergie de marche en fonction de la largeur de terrasse et de la température, des surfaces $p(100) \times (111)$ et $p(111) \times (100)$ du Cuivre pour un potentiel semi-empirique dans l'approximation harmonique.

La contribution vibrationnelle à l'énergie de marche F_{marche}^{vib} est une fonction croissante de la largeur des terrasses. En conséquence l'interaction entre marches d'origine vibrationnelle est attractive. Il est important de noter que même si la valeur absolue de cette énergie est très faible et ne contribue que très modestement à l'énergie de marche, en revanche sa variation avec la largeur des terrasses n'est pas tout à fait négligeable. Nous n'avons pas prouvé formellement que cette interaction est toujours attractive quel que soit l'élément ou le type de marche. Cunningham *et al.* [2] ont cependant montré dans un modèle simplifié que l'interaction d'origine vibrationnelle entre deux adatoms est attractive.

1.7.7 Le bilan énergétique

L'énergie de marche $\beta(\theta)$ se décompose en un terme constant et un terme d'interaction $\delta_m^{int}(\theta)$. Ce terme a une expression analytique simple pour l'interaction de type élastique, entropique et électrostatique. En effet le comportement de ces trois interactions a la même forme en A'/l^2 à longue portée. Or, l et $\tan \theta$ sont reliés par l'équation $\tan \theta = h/l$, d'où l'expression de $\delta_m^{int}(\theta)$ valable pour les petits angles :

$$\delta_m^{int} = \frac{g_{int}}{h^2} (\tan \theta)^2$$

g_{int} étant la somme des coefficients de proportionnalité $A'_{elast} + A'_{entro} + A'_{dip}$. Ce qui conduit à l'expression de

l'énergie de surface :

$$\frac{\gamma(\mathbf{n})}{\cos \theta} = \gamma(\mathbf{n}_0) + \frac{\beta_0}{h} |\tan \theta| + \frac{g_{int}}{h^3} |\tan \theta|^3$$

La reformulation de cette équation en fonction de $f = \gamma / \cos \theta$ et $\eta = |\tan \theta|$ donne

$$f(\eta) = f(0) + \frac{\beta_0}{h} \eta + \frac{g_{int}}{h^3} \eta^3$$

Il faut ajouter à cette expression les contributions électroniques et phononiques qui n'ont pas d'expression analytique simple. Ces termes ont vraisemblablement une décroissance au moins supérieure à $1/l^2$ et l'on peut écrire

$$f(\eta) = f(0) + \frac{\beta_0}{h} \eta + \frac{g_{int} + g'_{int}(\eta)}{h^3} \eta^3$$

$g'_{int}(\eta)$ étant un terme qui tend vers zéro quand η (et donc θ) tend vers zéro. Notons que la décomposition du terme d'interaction en une somme de contributions (élastique, électrostatique, etc..) est un peu abusive car *a priori* toutes les contributions sont dépendantes les unes des autres. Il paraît par exemple très difficile d'extraire l'interaction électrostatique d'un calcul de structure électronique et de l'isoler de la contribution électronique de manière univoque.

1.8 La stabilité des surfaces vicinales [P8,P10]

Une surface vicinale $p(h_0, k_0, l_0) \times (h_1, k_1, l_1)$ est formée d'une succession de terrasses d'orientation (h_0, k_0, l_0) séparées par des marches de hauteur mono-atomique, dont le plan de la contremarche a pour indices de Miller (h_1, k_1, l_1) . On peut construire une surface de même orientation mais avec des facettes macroscopique d'orientations (h_0, k_0, l_0) et (h_1, k_1, l_1) qui sont des plans cristallographiques plus denses que la surface vicinale. Les énergies de surfaces correspondant à ces plans cristallographiques sont plus faibles que celle de la surface vicinale, en revanche la surface totale exposée au vide ($S_1 + S_2$) est plus grande que celle de la vicinale (S), comme nous l'avons représenté sur la figure 1.25.

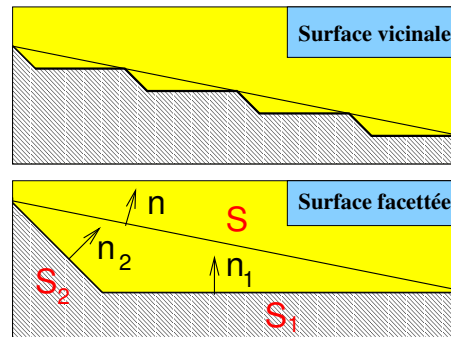


FIG. 1.25 – Surface vicinale et surface facettée

Le problème de la stabilité des surfaces vis à vis du facettage est ancien et fut décrit pour la première fois par Herring [2] qui proposa une construction géométrique relativement complexe pour déterminer la stabilité d'une orientation cristalline. Ce problème, essentiel pour déterminer la forme d'équilibre des cristaux, a été repris dans de nombreux travaux [45, 3, 46, 47] sous forme plus algébrique en étudiant le comportement de la fonction $f = \gamma / \cos \theta$. Le problème de la forme d'équilibre d'un cristal à température non nulle, notamment la fameuse transition rugueuse, a aussi fait couler beaucoup d'encre car l'utilisation de modèles énergétiques simplifiés (Hamiltonien d'Ising etc..) permet de dériver des formulations analytiques [48, 3, 34]. Cependant ce n'est que très récemment que des calculs faisant appel à de modèles énergétiques plus "réalistes" ont été effectués. J. Frenken et P. Stoltze [49] ont été les premiers à faire un calcul à l'aide de potentiels de milieu effectif (EMT [50]). Mais le résultat annoncé dans leur papier était trop surprenant pour être vrai : ses auteurs déclaraient que toute surface vicinale est instable à 0K mais que ce sont les phonons qui la stabilisent. Nous avons repris en détail cette étude et montré d'une part que l'instabilité à 0K était liée à la forme de leur potentiel et que, d'autre part, leur calcul d'énergie vibrationnelle était faux. Nous avons alors effectué des calculs d'énergie par la méthode des liaisons fortes qui ont mis en évidence l'importance de la structure électronique dans le problème du facettage. Nous avons également montré que les phonons ont un rôle négligeable dans le bilan énergétique.

1.8.1 Bilan énergétique

La condition de stabilité vis à vis du facettage est simple : une surface Σ d'orientation \mathbf{n} et d'aire S se transformera en deux facettes Σ_1 et Σ_2 , d'orientation \mathbf{n}_1 (aire S_1) et \mathbf{n}_2 (aire S_2), tout en gardant son orientation moyenne si

$$\gamma(\mathbf{n})S > \gamma(\mathbf{n}_1)S_1 + \gamma(\mathbf{n}_2)S_2 \quad (1.24)$$

avec :

$$S = S_1 \cos(\theta - \theta_1) + S_2 \cos(\theta_2 - \theta) \quad ; \quad S_2 \sin(\theta_2 - \theta) = S_1 \sin(\theta - \theta_1) \quad (1.25)$$

les angles θ_1 , θ_2 et θ ($\theta_1 < \theta < \theta_2$) sont définis sur la figure 1.26

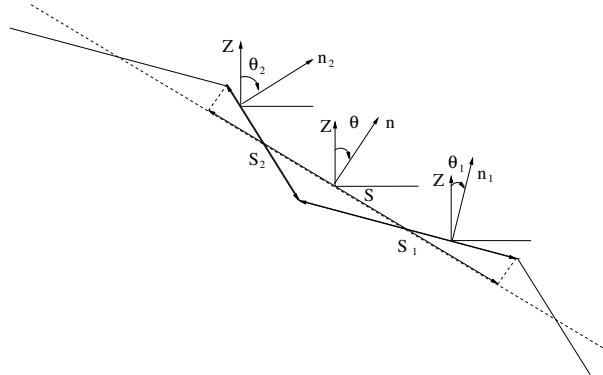


FIG. 1.26 – Définition des facteurs géométriques intervenant dans le facettage.

Après quelques manipulations algébriques (un peu pénibles !) on montre que l'inégalité [1.24], peut être transformée en :

$$\frac{\gamma(\mathbf{n})}{\cos \theta} > \mathcal{D}_{12}(\tan \theta) \quad (1.26)$$

où $\mathcal{D}_{12}(\tan \theta)$ est un point d'abscisse $\tan \theta$ sur la droite joignant les points $N_1 = (\tan \theta_1, \gamma(\mathbf{n}_1)/\cos \theta_1)$ et $N_2 = (\tan \theta_2, \gamma(\mathbf{n}_2)/\cos \theta_2)$. Il apparaît une fois de plus que la fonction pertinente est $f(\tan \theta) = \gamma(\theta)/\cos \theta$. L'inégalité 1.26 a une interprétation très simple : il y aura facettagage en deux facettes Σ_1 et Σ_2 si la courbe $f(\eta = \tan \theta)$ est au dessus de la corde \mathcal{D}_{12} joignant les deux points N_1 et N_2 . Cette situation est illustrée sur la figure 1.27.

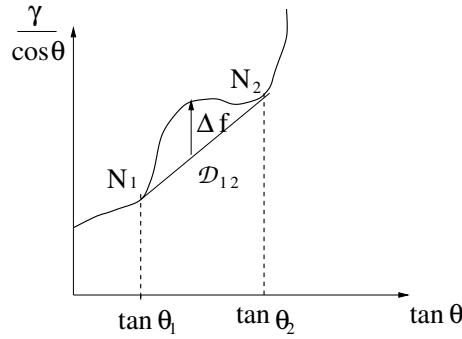


FIG. 1.27 – Construction géométrique à l'origine du facettagage : la courbe $f(\eta)$ est au dessus de la corde joignant les deux points N_1 et N_2

Il est clair que les surfaces vicinales seront stables si la fonction $f(\eta)$ est convexe.² Si la courbe $f(\eta)$ présente une concavité telle qu'il existe une corde \mathcal{D}_{12} joignant deux points $N_1 = (\tan \theta_1, f(\tan \theta_1))$ et $N_2 = (\tan \theta_2, f(\tan \theta_2))$ du graphe de la fonction $f(\eta)$, alors la surface aura tendance à développer des facettes d'orientation donnée respectivement par les angles θ_1 et θ_2 . La proportion de facettes Σ_1 et Σ_2 est imposée par la condition 1.25 de conservation de l'orientation globale [46, 47], et varie entre 0 et 100% selon la valeur de l'angle $\tan \theta_1 < \tan \theta < \tan \theta_2$.

Lorsque la fonction f est deux fois dérivable cette condition de stabilité équivaut à la positivité de sa dérivée seconde dans tout le domaine, introduite précédemment par l'équation [1.11]. Cependant ce critère est assez restrictif car le graphe de f présente des points de rebroussement pour les orientations correspondant aux plans cristallographiques les plus denses. Notons enfin que même si la proportion de chaque facette est imposée par l'orientation moyenne, en revanche la taille des facettes n'est pas du tout définie. Le principe de sa détermination a été décrit pour la première fois par Marchenko [51] et dans un cadre légèrement différent par Alerhand *et al.* [52] et Vanderbilt [53]. Sylvie Rousset a appliqué ces résultats théoriques au facettagage des surfaces vicinales d'or (111) [54]. Le principe est relativement simple : il s'agit d'un bilan énergétique entre le coût de création de “coins” aux interfaces entre les deux facettes Σ_1 et Σ_2 et le gain d'énergie élastique par la relaxation autour de cet ensemble périodique de coins.

² Soit $I = [a, b]$ un intervalle de \mathbb{R} et f une fonction de I dans \mathbb{R} . La fonction f est dite convexe sur I si pour tous $x, y \in I$ et tout $t \in [0, 1]$,

$$f((1-t)x + ty) \leq (1-t)f(x) + tf(y)$$

C'est à dire si le graphe de f est au dessus des cordes. La condition de convexité de la fonction f implique sa continuité. Si f est une fois dérivable on montre que la fonction f est convexe si f' est une fonction croissante et le graphe de f est au dessus des tangentes. Si f est deux fois dérivable f est convexe si sa dérivée seconde est positive.

1.8.2 D'une famille de vicinales à l'autre

Dans les précédentes sections nous nous sommes principalement intéressés au comportement de l'énergie de surface de surfaces vicinales simples dont l'orientation des terrasses est donnée, c'est à dire appartenant toutes à la même famille. Ce qui nous a permis d'obtenir l'énergie de marche des différentes vicinales. A présent nous allons nous poser la question du passage d'une famille de vicinale à une autre lorsque l'on fait varier l'angle de désorientation. Pour illustrer notre propos nous allons prendre l'exemple des vicinales $p(100) \times (111)$ (Fig. 1.28). La surface (100) est prise comme référence, l'axe de rotation étant la direction $[0\bar{1}1]$. Lorsque l'on augmente progressivement l'angle de désorientation θ on commence par parcourir les vicinales de (100), la largeur des terrasses p_1 diminue avec l'accroissement de l'angle, il existe alors un angle critique θ_c correspondant à la surface de largeur de terrasse minimale $p_1 = 2$. Cette surface intermédiaire est la surface $2(100) \times (111) = (311)$ mais elle peut aussi être décrite comme une vicinale de (111) (cf. Tableau 1.1) avec $p_2 = 2$, soit $(311) = 2(111) \times (100)$. Au delà de cet angle on bascule dans le domaine des vicinales des (111), la largeur des terrasses d'orientation (111) augmente avec l'angle de rotation, pour atteindre l'angle maximal (terrasses infinies) correspondant à la surface (111).

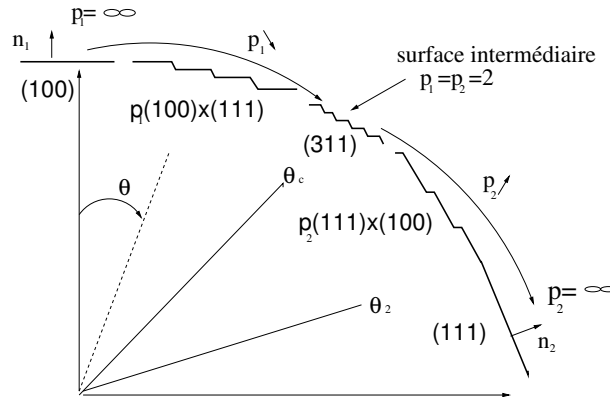


FIG. 1.28 – Coupe transverse représentant le passage progressif d'une surface (100) à (111).

Pour analyser la stabilité des surfaces dans le domaine d'orientation entre (100) et (111) il nous faut calculer la fonction $f(\eta) = \gamma / \cos \theta$, ($\eta = \tan \theta$) pour les angles compris entre $\theta = 0$ (surface (100)) et $\theta = \theta_2$ (surface (111)). Dans la pratique la courbe $f(\eta)$ est très proche de la corde \mathcal{D}_{12} [49] joignant les deux extrémités $(0, f(0))$ et $(\eta_2, f(\eta_2))$, c'est pourquoi nous avons préféré représenter $\Delta f(\eta)$ l'écart entre $f(\eta)$ et $\mathcal{D}_{12}(\eta)$. Enfin on peut démontrer sans trop de difficultés que la fonction Δf peut s'écrire en fonction des énergies de surface par atome de surface sous la forme :

$$\Delta f = [E_{surf}(\mathbf{n}) - (p_1 - 1)E_{surf}(\mathbf{n}_1) - (p_2 - 1)E_{surf}(\mathbf{n}_2)] / A_0(\mathbf{n}) = \Delta E / A_0(\mathbf{n})$$

$A_0(\mathbf{n})$ étant l'aire de la cellule unité de la surface vicinale d'orientation \mathbf{n} projetée sur la surface Σ_1 . La formule s'appliquant aussi bien dans le domaine $0 \leq \theta \leq \theta_c$ avec $p_2 = 2$ et p_1 la largeur des terrasses d'orientation (100), que dans le domaine $\theta_c \leq \theta \leq \theta_2$ avec $p_1 = 2$ et p_2 la largeur des terrasses d'orientation (111). Ceci permet de manipuler des grandeurs qui s'affranchissent du facteur de surface qui ne joue qu'un rôle de "renormalisation".

1.8.3 Le cas particulier d'une surface sans interactions entre marches

Dans le domaine d'existence des vicinale dont les terrasses ont pour orientation \mathbf{n}_1 l'énergie de surface est reliée à l'énergie de marche par la relation (Eq. [1.8])

$$f(\eta) \equiv \frac{\gamma(\mathbf{n})}{\cos \theta} = \gamma(\mathbf{n}_1) + \frac{\beta}{h} \tan \theta = \gamma(\mathbf{n}_1) + \frac{\beta}{h} \eta$$

Si les marches n'interagissent pas l'énergie de marche est une constante et en conséquence la fonction $f(\eta)$ est linéaire (et donc aussi $\Delta f(\eta)$) pour η compris entre 0 et $\eta_c = \tan \theta_c$ (dans le domaine d'existence de la famille de vicinale). Lorsque l'on passe l'autre famille on aura une formule équivalente par rapport à l'autre surface. La fonction $f(\eta)$ sera également linéaire entre la surface intermédiaire $\eta = \eta_c$ et la surface de bas indice $\eta = \eta_2 = \tan \theta_2$. En conséquence la fonction Δf aura une forme triangulaire. Si le triangle est pointé en haut les surfaces vicinales seront instables par rapport au facettage en deux facettes d'orientation \mathbf{n}_1 et \mathbf{n}_2 , si le triangle est pointé en bas en revanche les vicinales sont stables comme indiqué sur la figure 1.29.

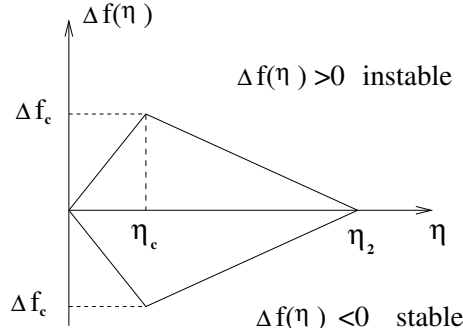


FIG. 1.29 – Représentation schématique de la fonction $\Delta f(\eta)$ lorsque les marches n'interagissent pas.

La stabilité des surfaces vicinales est alors pilotée par la valeur de l'énergie $\Delta f_c = \Delta f(\eta_c) = \Delta E_c / A_0(\mathbf{n}_c)$ correspondant au sommet du triangle.

1.8.4 Analyse de stabilité à l'aide de potentiels empiriques

Nous avons analysé en détail la stabilité de familles de surfaces vicinales des domaines $(100) \times (111)$ et $(111) \times (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ à l'aide de modèles énergétiques simplifiés comme le potentiel de paires effectif et le potentiel d'immersion. Nous allons en résumer les grandes lignes en commençant par une étude sur réseau rigide en fonction de la portée du potentiel, puis discuter l'effet de la relaxation.

Potentiels de paires effectifs

Une analyse détaillée permet de montrer que lorsque le rayon de coupure du potentiel est inférieur à une valeur limite R_c^{max} il n'existe aucune interaction entre marches. Ce rayon de coupure maximum dépend de la famille de vicinales. Dans le cas du domaine $(100) - (111)$ on montre que si la portée du potentiel est limitée aux cinquièmes voisins alors il n'y a pas d'interactions entre marches et $\Delta E_c = -4(V_3 + V_5)$ (ce qui détermine le sommet du triangle). Par conséquent, si la portée du potentiel n'inclut que les premiers et seconds voisins alors $\Delta E_c = 0$ et il y a dégénérescence parfaite. En revanche si la portée s'étend jusqu'aux cinquièmes voisins la stabilité sera déterminée par le signe de $V_3 + V_5$. Ce comportement est tout à fait similaire pour les autres domaines de vicinalité mais la valeur de R_c^{max} et l'énergie ΔE_c dépendent bien évidemment de la géométrie.

Potentails d'immersion

Le cas des potentiels d'immersion est tout à fait intéressant. Le principe est le même : on doit déterminer la valeur R_c^{max} en deça de laquelle les marches n'interagissent pas. Cette valeur est toujours plus petite que celle obtenue pour un potentiel de paires et dans tous les cas que nous avons étudiés le terme de paires (premier terme de l'équation [1.20]) ne contribue pas au bilan énergétique $\Delta f(\eta)$ (par exemple R_c^{max} n'inclut que les premiers et seconds voisins pour le domaine (100) – (111)). Par contre la fonction d'immersion $F(g_i)$ du potentiel y contribue et l'on peut montrer que dans ces conditions ΔE_c s'exprime comme une combinaison de termes du type $F(Z_i)$, se rapportant à divers site i de coordinances Z_i lorsque la portée du potentiel est limité aux premiers voisins. Plus précisément dans le domaine des vicinales entre (100) et (111) ΔE_c a pour expression

$$\Delta E_c = [F(10) - F(8)] - [F(9) - F(7)] \quad (1.27)$$

les coordinances 10, 8, 9 et 7 sont respectivement celles de l'arête rentrante, la surface (100), la surface (111) et l'arête saillante (la prise en compte des deuxième voisins modifie légèrement cette expression mais ne change pas le résultat). La forme de cette expression est la même dans le cas du domaine de vicinalité (111) – ($\bar{1}11$), seules les valeurs des coordinances changent. On voit que ΔE_c est liée à la dérivée seconde F'' de la fonction d'immersion F . Or F'' est toujours positive car la fonction F a un comportement "saturant" avec la coordinance (et donc avec g). Ceci est dû au fait que l'énergie par atome d'un système décroît de plus en plus lentement avec la coordinance. Par exemple on abaisse plus l'énergie en passant d'un dimère à un trimère, qu'en passant d'un atome à coordinance 10 à un atome de coordinance 11.

On en déduit donc que pour un potentiel d'immersion de portée inférieure à R_c^{max} (incluant les 1ers et 2nds voisins pour le domaine (100) – (111) et seulement les premiers voisins pour le domaine (111) – ($\bar{1}11$)) ΔE_c est positif et toutes les vicinales sont instables vis à vis du facettage. En revanche l'extension de la portée du potentiel peut changer de manière drastique ce résultat, qui dépendra donc fortement de l'influence des voisins plus lointains.

Influence de la relaxation

Jusqu'à présent nous avons négligé la relaxation car nous souhaitons obtenir des résultats analytiques. La prise en compte de la relaxation des positions atomiques donne naissance aux interactions élastiques qui sont répulsives et l'énergie de marche devient une fonction de θ . L'effet essentiel des interactions élastiques est d'apporter une contribution positive à la courbure de la fonction $f(\eta)$. Ce phénomène est illustré sur la figure 1.30 représentant la fonction $\Delta f(\eta)$ dans le domaine (100) – (111), obtenue à l'aide d'un potentiel empirique pour le cuivre i) en limitant les interactions aux premiers et second voisins (P_2) et ii) incluant également les troisièmes et quatrièmes voisins (P_4).

La calcul non relaxé avec le potentiel P_2 met en évidence les résultats décrits dans la section précédente : une forme parfaitement triangulaire, pointe en haut impliquant une instabilité des surfaces vicinales. La relaxation a pour effet i) d'abaisser la courbe $\Delta f(\eta)$ car la relaxation réduit plus l'énergie des surfaces vicinales que celles des surfaces denses, ii) mais aussi d'incurver la courbe positivement en raison de l'interaction répulsive entre marches. Enfin l'inclusion des voisins plus lointains (potentiel P_4) modifie totalement la courbe $\Delta f(\eta)$ et dans le cas présent joue en faveur d'une stabilisation des surfaces vicinales mais ce résultat est fortement dépendant du poids relatifs donné aux voisins plus lointains et donc de la forme de la fonction de coupure $f_c(R)$.

En conclusion les potentiels empiriques ne permettent pas de décrire de manière fiable le phénomène de facettage. Le résultat obtenu par Frenken et Stoltze [49] que toute surface vicinale est instable à 0K, est en fait une conséquence directe du potentiel utilisé. La forme de ce type de potentiel est "trop rigide" et conduit à des

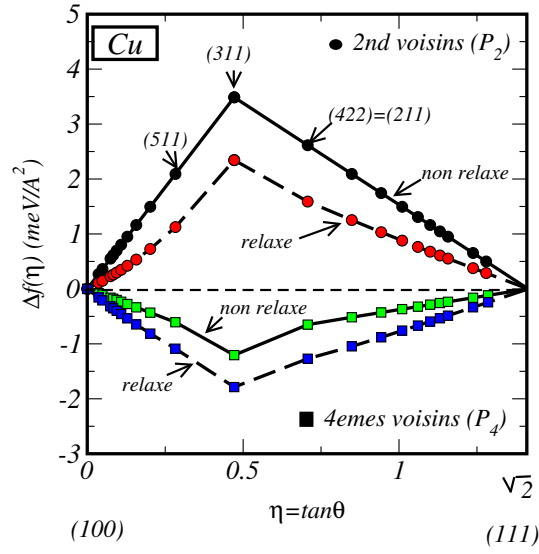


FIG. 1.30 – Fonction $\Delta f(\eta)$ pour le cuivre obtenue à l'aide d'un potentiel empirique pour deux rayons de coupures (l'un incluant les premiers et seconds voisins P_2 et l'autre incluant également les troisièmes et quatrièmes voisins P_4), avec et sans relaxation atomique.

comportements schématiques qui sont indépendants de la paramétrisation du potentiel si le rayon de coupure est inférieur à R_c^{max} mais qui dépendent fortement de la fonction de coupure si le rayon de coupure est supérieure à R_c^{max} .

Influence des phonons

A l'aide du potentiel P_2 qui permet de reproduire de manière très précise le spectre phononique de volume et de surface (P11), nous avons calculé la contribution vibrationnelle Δf_{vib} au bilan énergétique lié au facettage, notamment pour le domaine (100) – (111). Le résultat de ce calcul est représenté sur la figure 1.31.

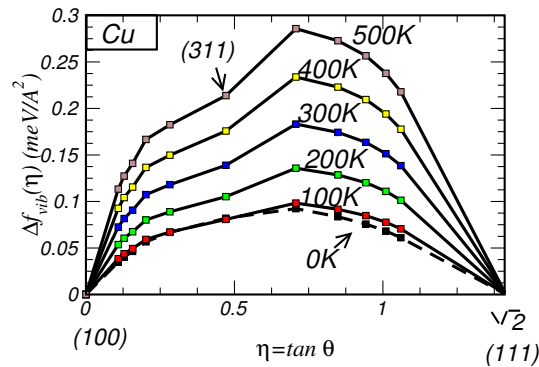


FIG. 1.31 – Fonction $\Delta f_{vib}(\eta)$ pour le cuivre par un calcul en approximation harmonique avec potentiel empirique.

Il apparaît clairement que l'ordre de grandeur de Δf_{vib} est environ dix fois plus faible que Δf et donc contribue

peu au bilan énergétique. De plus dans le cas présent la contribution vibrationnelle tend à déstabiliser les vicinales mais ceci n'est pas un résultat général (cf. figure 10 du papier **P10**).

Frenken et Stoltze [49] ont évalué le terme phononique dans un modèle simplifié de type Einstein en utilisant une expression de la contribution vibrationnelle ΔE_c^{vib} similaire à l'équation [1.27] mais en ne prenant en compte que le deuxième terme $f^{vib}(7) - f^{vib}(9)$. Ceci explique que l'ordre de grandeur trouvé par ces auteurs est beaucoup trop grand car ils ont négligé le deuxième terme de l'expression [1.27] qui est de signe opposé au premier et de même grandeur. D'autre part nous avons montré que Δf_{vib} étant très petit le modèle d'Einstein est trop simple pour conduire à une bonne estimation de la contribution vibrationnelle.

1.8.5 Influence de la structure électronique

Les potentiels empiriques conduisent à des comportements trop schématiques et ne peuvent pas être considérés comme fiables pour résoudre le problème délicat de la stabilité des surfaces vicinales vis à vis du facettage. Ces potentiels ne peuvent notamment pas reproduire les interactions oscillantes entre marches d'origine électronique. Or ces interactions sont essentielles car le problème de la stabilité nécessite le calcul de l'énergie de surface dans toute la gamme d'orientations entre deux surface de bas indice, en particulier pour des surfaces à très faible largeur de terrasse où les interactions oscillantes jouent un rôle important.

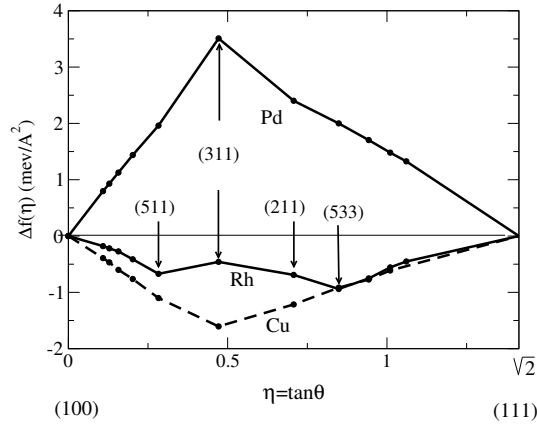


FIG. 1.32 – Fonction $\Delta f(\eta)$ pour le Cuivre, Rhodium et Palladium par un calcul en liaisons-fortes.

Nous avons donc déterminé la fonction $\Delta f(\eta)$ à partir de calculs de structure électronique par la méthode des liaisons fortes. La figure 1.32 est le résultat obtenu dans le domaine (100) – (111) pour les éléments Cu, Pd et Rh. Il apparaît que la courbe $\Delta f(\eta)$ présente une grande variété de formes, conduisant à des comportements physiques différents. Les surfaces vicinales de Cuivre sont stables (ce qui est vérifié expérimentalement) alors que les surfaces de Palladium sont instables (jusqu'à présent aucun résultat expérimental n'est connu sur ce système). Le Rhodium montre un comportement différent puisque la courbe est partout négative et donc les vicinales sont stables vis à vis d'un facettage en facettes d'orientation (100) et (111), mais la courbe présente deux minima locaux qui implique une instabilité des vicinales dans la gamme d'orientations comprises entre (511) et (533). Dans cette gamme les vicinales auront tendance à facetter en deux vicinales (511) et (533). Ceci est un comportement intrinsèquement lié aux interactions électroniques oscillantes qui ne peut en aucun cas être reproduit par un potentiel empirique. Il n'existe malheureusement aucune donnée expérimentale sur les surfaces vicinales de ce système. Une étude de leur stabilité pourrait fournir un bon exemple d'influence des interactions oscillantes.

Conclusions et Perspectives

Conclusions

Dans ce manuscrit j'ai essayé de présenter de manière synthétique les relations entre propriétés énergétiques et structurales des surfaces. Le théorème de Wulff part de la connaissance supposée du γ -plot c'est à dire l'énergie de surface dans toutes les orientations possibles, pour déterminer la forme d'équilibre d'un cristal. L'énergie de surface est donc la grandeur essentielle gouvernant les propriétés structurales des surfaces. Or, de manière assez surprenante, cette énergie est difficile à déterminer aussi bien expérimentalement que par le calcul.

D'un point de vue expérimental la difficulté est liée au fait que la forme d'équilibre d'un cristal, notamment la distance des facettes au centre de symétrie, dépend du rapport des énergies de surfaces dans les directions de haute symétrie. L'analyse expérimentale de la forme d'équilibre d'un cristallite permet donc d'obtenir les énergies de surfaces relatives. La détermination des énergies absolues est en revanche beaucoup plus compliquée. Très récemment des approches nouvelles ont été proposées notamment par Bonzel [55], Giesen *et al.* [17], Kodambaka *et al.* [56] et Métois *et al.* [16], mais les expériences correspondantes sont assez délicates. Métois *et al.* [16] ont notamment montré que l'énergie de surface absolue pouvait être obtenue par la combinaison de trois expériences complémentaires : l'étude i) de la taille des facettes d'un cristal 3D, ii) de la forme d'équilibre des îlots 2D et enfin iii) de la fluctuation thermique d'une marche isolée. Ce type d'expérience ne peut être effectué pour le moment que sur des systèmes assez simples bien caractérisés expérimentalement, tels le silicium ou les métaux nobles. D'autre part l'influence de "polluants" à la surface peut jouer un rôle important. A ce titre les métaux de transition très réactifs (souvent utilisés comme catalyseurs) auront tendance à attirer toutes sortes de molécules à la surface qui peuvent perturber les résultats des expériences. Il est bien connu par exemple que la présence de CO sur les surfaces de Platine peut modifier la forme d'équilibre des îlots.

D'un point de vue théorique la détermination par le calcul des énergies de surface, même si elle est simple dans son principe, dépend assez fortement des modèles énergétiques utilisés. Les potentiels empiriques fournissent une description énergétique simple dont la fiabilité dépend essentiellement de la base de données sur laquelle ils ont été ajustés et d'une bonne dose d'expertise. Certains potentiels donnent des résultats remarquables et permettent de modéliser les matériaux avec une grande précision. Mais nous avons mis en évidence de manière très précise les limites de ces modèles lorsqu'il s'agit notamment de déterminer la stabilité des surfaces vis à vis du facettage, qui met en jeu un bilan énergétique délicat. Les méthodes dites *ab-initio* ne nécessitent aucun paramètre extérieur et sont réputées assez précises. Ces méthodes sont en fait très efficaces lorsqu'il s'agit d'obtenir la structure électronique, le magnétisme ou la relaxation structurale, par contre les énergies, notamment de surface, sont sujettes à de variations importantes d'une méthode à l'autre. Il n'est pas rare par exemple de voir une différence de 20 à 30% sur l'énergie de surface entre un calcul LDA (Local Density Approximation) et GGA (Generalized Gradient Approximation) avec un même code *ab-initio*. En revanche un point plutôt rassurant est le bon accord entre les différents modèles sur les énergies de surface relatives. En conséquence les méthodes *ab-initio* permettent d'obtenir la forme d'équilibre avec une bonne confiance. Elles

restent cependant relativement lourdes en temps de calcul. C'est pourquoi nous avons opté pour la méthode des liaisons fortes qui nous a permis d'effectuer des calculs avec une grande exigence sur la précision pour obtenir des grandeurs telles que l'énergie d'interaction entre marches. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'existence d'interactions oscillantes entre marches (qui n'ont d'ailleurs toujours pas été mises en évidence de manière claire expérimentalement, même si elles ont souvent été évoquées) mais aussi leur rôle important dans le problème du facettage.

La physique des surfaces vicinales est extrêmement riche et nous n'avons fait qu'effleurer certaines de leurs propriétés. Le facettage induit par le dépôt d'adsorbats a donné lieu récemment à plusieurs études intéressantes. Le rôle de ces adsorbats est essentiellement d'induire une contrainte qui engendre un facettage dépendant du taux de couverture. On pourrait imaginer également induire un facettage par application de contraintes extérieures sans avoir recours au dépôt d'espèces chimiques étrangères sur la surface. Le but étant de fabriquer des nanostructures parfaitement organisées à grande échelle avec des périodicités bien contrôlées. Beaucoup de choses restent à faire et certains systèmes, notamment les surfaces vicinales d'alliages ou les surfaces d'oxydes sont encore loin d'avoir livré tous leurs secrets.

Perspectives

Dans l'introduction nous avons souligné l'importance des surfaces vicinales pour l'obtention de nanostructures. Ces nanostructures auto-organisées ou "fabriquées" possèdent des propriétés physiques spécifiques, caractéristiques de leur dimensionalité réduite (nano-fils, plots). La maîtrise et l'étude de ces propriétés est un défi majeur pour l'utilisation de ces systèmes dans des dispositifs (micro-, opto- magnéto- électronique) ou des matériaux nouveaux (surfaces présentant des propriétés de (dé)mouillage, de photo-catalyse etc.).

Un de mes objectifs futur est donc l'étude sur le plan théorique des propriétés physiques de ces nanostructures, et plus particulièrement des nanostructures magnétiques qui présentent une grande variété de comportements conjuguant aspects structuraux et électroniques. L'amplitude et l'orientation du moment magnétique dépend en effet de manière cruciale de la géométrie, surtout pour des structures dont la forme varie sur des échelles nanométriques : fils magnétiques, plots magnétiques, nanocontacts etc.. L'influence des configurations magnétiques sur les propriétés de transport est également un sujet d'un grand intérêt aussi bien théorique qu'expérimental.

ANNEXES

Annexe A

La mécanique quantique en base non orthogonale

Soit H un opérateur hermitique (notre Hamiltonien) et $|n\rangle$ une base non orthogonale dont la matrice de recouvrement est S :

$$S_{nm} = \langle n|m \rangle$$

A.1 Equation aux valeurs propres généralisée

le problème aux valeurs propres $H|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle$ peut se résoudre en écrivant le vecteur propre $|\alpha\rangle$ dans la base $|n\rangle$:

$$|\alpha\rangle = \sum_m C_{m,\alpha} |m\rangle$$

L'utilisation de cette décomposition et la "fermeture" à gauche par le vecteur $\langle n|$ conduit naturellement à l'équation matricielle :

$$\hat{H}C_\alpha = E_\alpha SC_\alpha$$

où \hat{H} et S sont les matrices d'éléments respectifs $\langle n|H|m\rangle$ et $\langle n|m\rangle$, C_α le vecteur formé des composantes $C_{m,\alpha}$. Il s'agit d'une équation aux valeurs propres généralisée. Cette équation peut se ramener à une équation aux valeurs propres classique en multipliant à gauche par S^{-1} qui conduit à

$$\tilde{H}C_\alpha = E_\alpha C_\alpha \quad \text{avec} \quad \tilde{H} = S^{-1}\hat{H}$$

\tilde{H} a le mauvais goût de ne pas être hermitienne contrairement à \hat{H} . En fait \tilde{H} est tout simplement l'expression de l'opérateur H dans la base non-orthogonale $|n\rangle$.

Dans la pratique on résout ce problème par la méthode de Cholesky qui est basée sur le fait que la matrice S est définie positive et peut se décomposer sous la forme $S = T^\dagger T$. Où T est une matrice triangulaire supérieure

et T^\dagger sa matrice transposée. La définition d'un vecteur $B_\alpha = TC_\alpha$ permet de ramener l'équation aux valeurs propres généralisée à une équation aux valeurs propres classique :

$$\tilde{H}B_\alpha = E_\alpha B_\alpha \quad \text{avec} \quad \tilde{H} = (T^\dagger)^{-1} \hat{H} T^{-1}$$

La matrice \tilde{H} étant à présent hermitique. La méthode de Cholesky est équivalente à l'approche proposée par Lowdin [57] consistant à décomposer la matrice définie positive S sous la forme $S = \sqrt{S}\sqrt{S}$. La matrice \sqrt{S} étant la racine carrée de la matrice S qui a les mêmes vecteurs propres que S mais dont les valeurs propres sont les racines carrées de celles de S . L'avantage de la méthode de Lowdin est de garder la symétrie en utilisant la matrice \sqrt{S} qui est hermitique définie positive, alors que la méthode de Cholesky introduit la matrice T qui elle est triangulaire. En revanche sur le plan algorithmique la méthode de Cholesky est beaucoup plus efficace.

A.2 Base duale

L'origine des difficultés est lié au fait que l'expression d'un opérateur hermitique dans une base non orthogonale n'est pas hermitique. Un moyen très utile pour éviter les erreurs quand on manipule les bases non-orthogonales est d'introduire la base duale \tilde{n} définie telle que $\langle \tilde{n}|m \rangle = \delta_{nm}$ ce qui conduit immédiatement à l'expression :

$$|\tilde{m}\rangle = \sum_n (S^{-1})_{nm} |n\rangle$$

Il est alors évident de montrer que l'expression d'un opérateur quelconque A dans la base $|n\rangle$ a pour éléments de matrice $\langle \tilde{n}|A|m \rangle$ ce qui permet de retrouver la matrice $\tilde{H} = S^{-1}\hat{H}$. D'autre part les coefficients C_n^α sont simplement égaux à $\langle \tilde{n}|\alpha \rangle$.

Enfin, la fameuse relation de fermeture $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$ si utile en mécanique quantique n'est plus valable. Il faut alors la remplacer par sa généralisation :

$$\sum_m |\tilde{m}\rangle \langle m| = \sum_{nm} (S^{-1})_{nm} |n\rangle \langle m| = 1$$

A.3 Décomposition d'un opérateur par site : convention de Mulliken

Soit A un opérateur s'écrivant sous la forme $f(H)$, par définition on a :

$$A = \sum_\alpha |\alpha\rangle f(E_\alpha) \langle \alpha|$$

Dans le cas de l'opérateur densité ρ la fonction f est la fonction de Fermi $f(E) = 1/(1 + \exp[(E - E_f)/k_B T])$ et la charge totale est donnée par :

$$N = \text{Tr}(\rho)$$

La trace est un invariant indépendant de la base. On peut l'exprimer dans la base $|n\rangle$, ce qui compte tenu du fait qu'un opérateur A a pour éléments de matrice $\langle \tilde{n}|A|m \rangle$ dans la base $|n\rangle$, conduit à l'expression :

$$N = \sum_n \langle \tilde{n} | \rho | n \rangle$$

Soit $\rho_n = \langle \tilde{n} | \rho | n \rangle$, cette quantité s'écrit :

$$\rho_n = \sum_{\alpha} \langle \tilde{n} | \alpha \rangle f(E_{\alpha}) \langle \alpha | n \rangle = \sum_{\alpha} \sum_m C_{n,\alpha} S_{nm} C_{m,\alpha} f(E_{\alpha}) \quad (\text{A.1})$$

Ceci est la définition de la charge de Mulliken sur le site n qui est une façon pratique d'attribuer une charge à un site donné mais possède une part d'arbitraire. Cette définition peut être généralisée à un opérateur quelconque A dont on peut décomposer la trace sous forme d'une somme sur tous les sites n ,

$$\text{Tr}(A) = \sum_n A_n = \sum_n \langle \tilde{n} | A | n \rangle$$

Ce qui s'applique notamment à la densité d'état $n(E) = \text{Tr}(\delta(E - H))$ que l'on décompose en densité d'états locales :

$$n(E) = \sum_n n_n(E) \quad \text{avec} \quad n_n(E) = \sum_{\alpha} \sum_m C_{n,\alpha} S_{nm} C_{m,\alpha} \delta(E - E_{\alpha})$$

A.4 Base de Lowdin

Il est possible de définir une base légèrement différente qui conduit à une formulation plus symétrique. Soit \check{n} la base définie par :

$$\check{n} = \sum_k (S^{-1/2})_{kn} |k\rangle$$

Cette base possède l'avantage d'être orthonormée, en effet :

$$\langle \check{n} | \check{m} \rangle = \sum_{kl} (S^{-1/2})_{nk} \langle k | l \rangle (S^{-1/2})_{lm} = \sum_{kl} (S^{-1/2})_{nk} S_{kl} (S^{-1/2})_{lm} = \delta_{nm}$$

Les éléments de matrice du Hamiltonien dans cette base sont simplement donnés par $\langle \check{n} | H | \check{m} \rangle$ ce qui conduit à la transformation de Lowdin :

$$\check{H} = \sqrt{S}^{-1} \hat{H} \sqrt{S}^{-1}$$

Il est alors possible de travailler uniquement dans cette base et de définir les grandeurs locales dans cette base. Ceci conduit à des expressions différentes et met en évidence le caractère un peu arbitraire de ces définitions.

Annexe B

Forces, tenseur des contraintes, matrice dynamique et constantes élastiques avec un potentiel d'immersion

On considère un système d'atomes d'atomes situés aux positions \mathbf{R}_i dont l'énergie totale est de la forme :

$$E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n, \dots) = \sum_n G(g_n) \quad \text{avec} \quad g_n = \sum_{\substack{m \\ m \neq n}} g(R_{nm})$$

Cette expression de l'énergie permet de décrire aussi bien les potentiels de paires $G(g) = g$ que les potentiels EAM ou SMA qui s'écrivent comme la somme d'un potentiel de paires et d'un potentiel d'immersion avec $G = F$ (Eq. 1.20). Notons également que pour alléger les formule nous avons omis de préciser que le potentiel a une portée finie et il est implicitement sous entendu que toutes les liaisons $n - m$ sont coupées au delà d'un rayon de coupure R_c .

B.1 Forces

La composante α de force agissant sur l'atome n s'écrit :

$$F_n^\alpha = -\frac{\partial E}{\partial R_n^\alpha} = \sum_m [G'(\rho_m) + G'(\rho_n)] g'(R_{nm}) u_{nm}^\alpha \quad \text{avec} \quad u_{nm}^\alpha = \frac{R_m^\alpha - R_n^\alpha}{R_{nm}}$$

R_n^α étant la composante α du vecteur \mathbf{R}_n

B.2 Tenseur des contraintes

Le tenseur des contraintes a pour expression [58] :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{\{n,m\}} [G'(\rho_m) + G'(\rho_n)] g'(R_{nm}) R_{nm} u_{nm}^\alpha u_{nm}^\beta$$

où V est le volume du cristal et par convention $\{n, m\}$ désigne toutes les paires (n, m) telles que $n < m$. Si on s'intéresse à la contrainte de surface le volume est remplacé par la surface.

L'expression des forces et du tenseur des contraintes nécessite donc le calcul analytique de la dérivée première des fonction G et g (sans oublier la fonction de coupure que nous n'avons pas explicité).

B.3 Matrice dynamique

La matrice dynamique et les constantes élastiques en revanche font intervenir des dérivées d'ordre 2 et conduisent à des formules beaucoup plus compliquées :

La matrice dynamique s'écrit [59] :

$$\begin{aligned}
 D_{n\alpha, m\beta} = & \frac{1}{\sqrt{M_n M_m}} \sum_{\substack{k \neq n \\ k \neq m}} G''(\rho_k) g'(R_{nk}) g'(R_{mk}) u_{nk}^\alpha u_{mk}^\beta \\
 & + (1 - \delta_{nm}) g'(R_{nm}) \left[G''(\rho_m) u_{nm}^\alpha \sum_{k \neq m} \left(g'(R_{mk}) u_{mk}^\beta \right) - G''(\rho_n) u_{nm}^\beta \sum_{k \neq n} \left(g'(R_{nk}) u_{nk}^\alpha \right) \right] \\
 & + \delta_{nm} G''(\rho_n) \left[\sum_{k \neq n} g'(R_{nk}) u_{nk}^\alpha \right] \left[\sum_{k \neq n} g'(R_{nk}) u_{nk}^\beta \right] \\
 & - (1 - \delta_{nm}) \left[G'(\rho_n) + G'(\rho_m) \right] \left[\frac{g'(R_{nm})}{R_{nm}} \delta_{\alpha\beta} + \left(g''(R_{nm}) - \frac{g'(R_{nm})}{R_{nm}} \right) u_{nm}^\alpha u_{nm}^\beta \right] \\
 & + \delta_{nm} \sum_{k \neq n} \left[G'(\rho_n) + G'(\rho_k) \right] \left[\frac{g'(R_{nk})}{R_{nk}} \delta_{\alpha\beta} + \left(g''(R_{nk}) - \frac{g'(R_{nk})}{R_{nk}} \right) u_{nk}^\alpha u_{nk}^\beta \right]
 \end{aligned}$$

On remarque que le premier terme de cette formule contient l'expression $g'(R_{nk})g'(R_{mk})$ qui couple le site n au site m via le site k , ce qui implique que la portée de la matrice dynamique est deux fois plus grande que celle du potentiel. Cette propriété est intrinsèquement liée au caractère à N -corps du potentiel. En effet pour un potentiel de paires la dérivée seconde de la fonction G est nulle et ce terme n'existe pas.

B.4 Constantes élastiques

Les constantes élastiques $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ s'écrivent dans un modèle où l'on ne relaxe pas les positions atomiques "internes" de la structure déformée (c'est à dire que la structure est déformée de manière homogène) [58] :

$$\begin{aligned}
 C_{\alpha\beta\gamma\delta} = & \frac{1}{V} \sum_{\{n, m\}} \sum_{\{k, l\}} \left\{ \delta_{\{n, m\}, \{k, l\}} \left[\left(G'(\rho_n) + G'(\rho_m) \right) \left(g''(R_{nm}) - \frac{g'(R_{nm})}{R_{nm}} \right) \right] \right. \\
 & + \left. \left[(\delta_{nk} + \delta_{nl}) G''(\rho_n) + (\delta_{mk} + \delta_{ml}) G''(\rho_m) \right] g'(R_{nm}) g'(R_{kl}) \right\} \frac{R_{nm}^\alpha R_{nm}^\beta R_{kl}^\gamma R_{kl}^\delta}{R_{nm} R_{kl}}
 \end{aligned}$$

Bibliographie

- [1] G. Wulff. *Z. Krist.*, **34** :449, 1901. 4
- [2] C. Herring. *Phys. Rev.*, **82** :87, 1951. 4, 36, 38
- [3] H.J. Schulz. Equilibrium shape of crystals. *J. Phys.*, **46** :257, 1985. 4, 38, 38
- [4] L. Landau and E. Lifchitz. *Physique Statistique*. Mir (traduction française), Moscou, 1984. 4, 7
- [5] J. Villain and A. Pimpinelli. *Physique de la croissance cristalline*. Eyrolles, Paris, 1995. 4, 6, 16, 17, 31
- [6] P. Nozières. Shape and growth of crystals. In C. Godreche, editor, *Solids far from equilibrium*, page 1. Alea Saclay, Paris, 1995. 4, 8, 17
- [7] M. C. Desjonquères and D. Spanjaard. *Concepts in Surface Physics*. Springer-Verlag, New York, 1993. 4, 8, 13, 17, 19, 24
- [8] J.M. Blakely. Thermodynamics of surfaces. In W.S. Owen, editor, *Crystal Surfaces*, page 1. Pergamon Press, Oxford, 1973. 7
- [9] Ivan V. Markov. *Crystal growth for beginners*. World Scientific, Singapore, 1995. 7, 16
- [10] H.P. Bonzel. *Interface Science*, **9** :21, 2001. 7
- [11] B. Salanon, L. Barbier, P. Hecquet, and E. Legoff. The morphology and thermodynamics of solid surfaces. In E. Belin Ferré, editor, *Quasicrystals*, page 262. World Scientific, Singapour, 2000. 7, 31
- [12] J. Oprea. *The Mathematics of Soap Films : Exploration with Maple*. American Mathematical Society, 2000. 7, 7, 8
- [13] J.M. Penisson and A. Renou. *Z. Phys. D*, **12** :113, 1901. 9
- [14] F. Ducastelle. *Order and phase stability in alloys*. North Holland, Oxford, 1991. 11
- [15] B. Lang, R.W. Joyner, and G.A. Somorjai. *Surf. Sci.*, **30** :440, 1972. 13
- [16] J.J. Métois and P. Müller. *Surf. Sci.*, **548** :13, 2004. 16, 45, 45
- [17] M. Giesen, C. Steimer, and H. Ibach. What does one learn from equilibrium shapes of two-dimensional islands on surfaces ? *Surf. Sci.*, **471** :80, 2001. 18, 19, 29, 31, 31, 31, 45
- [18] M.S. Daw and M.I. Baskes. *Phys. Rev. B*, **29** :6443, 1984. 19, 23
- [19] F. Ducastelle. *J. Phys.*, **31** :1055, 1970. 19, 23
- [20] M. Mehl and D.A. Papaconstantopoulos. *Phys. Rev. B*, **54** :4519, 1996. 20, 20
- [21] S.L. Cunningham. *Phys. Rev. B*, **10** :4988, 1974. 22
- [22] R.S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, **23** :1833,2343, 1955. 23
- [23] J-L. Rivail. *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*. Savoirs actuels Editions du CNRS, 1990. 23

- [24] J.K. Burdett. *Chemical bonding in solids*. Oxford University Press, New York, 1995. 23
- [25] M.I. Baskes. *Phys. Rev. B*, **46** :2727, 1992. 23
- [26] Y. Mishin, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, A.F. Voter, and J.D. Kress. *Phys. Rev. B*, **63** :224106, 2001. 23
- [27] L. Vitos, H.L. Skriver, and J. Kollar. *Surf. Sci.*, **425** :212, 1999. 24, 25, 26, 27, 27, 27, 27, 28
- [28] M. Methfessel, D. Henning, and M. Scheffler. *Phys. Rev. B*, **46** :4816, 1992. 26, 27, 27, 28
- [29] I. Galanakis, G. Bihlmayer, V. Bellini, N. Papanicolaou, R. Zeller, S. Blügel, and P.H. Dederichs. *Euro. Phys. Lett.*, **58** :751, 2002. 26, 27, 27, 27, 27
- [30] A. Eichler, J. Hafner, J. Furthmüller, and G. Kresse. *Surf. Sci.*, **346** :300, 1996. 26, 27, 28
- [31] S. Dieluweit, H. Ibach, M. Giesen, and T.L. Einstein. *Phys. Rev. B*, **67** :121410, 2003. 28
- [32] P.J. Feibelman. *Phys. Rev. B*, **60** :11118, 1999. 30, 31, 31
- [33] C.L. Liu and J.B. Adams. *Surf. Sci.*, **294** :211, 1993. 31
- [34] L. Barbier, L. Masson, J. Cousty, and B. Salanon. *Surf. Sci.*, **345** :197, 1996. 31, 38
- [35] L. Landau and E. Lifchitz. *Elasticité*. Mir (traduction française), Moscou, 1990. 31, 31
- [36] P. Müller and R. Kern. Some elastic effects in crystal growth. In M. Hanbücken and J.P. Deville, editors, *Stress and strain in epitaxy*, page 3. Elsevier, Amsterdam, 2000. 31
- [37] A.C. Redfield and A. Zangwill. *Phys. Rev. B*, **46** :4289, 1992. 33
- [38] C. Jayaprakash and C. Rottman and W.F. Saam. *Phys. Rev. B*, **30** :6549, 1984. 34
- [39] S. Papadia, M-C. Desjonquères, and D. Spanjaard. *Phys. Rev. B*, **53** :4083, 1996. 34
- [40] J. Repp, F. Moresco, G. Meyer, K-L. Rieder, P. Hyldgaard, and M. Persson. *Phys. Rev. Lett.*, **85** :2981, 2000. 35
- [41] N. Knorr, H. Brune, M. Epple, A. Hirstein, M.A. Schneider, and K. Kern. *Phys. Rev. B*, **65** :115420, 2002. 35
- [42] L. Bürgi, L. Ptersen, H. Brune, and K. Kern. *Surf. Sci.*, **447** :L157, 2000. 35
- [43] J.E. Ortega, S. Speller, A.R. Bachmann, A. Mascaraque, E.G. Michel, A. Naärman, A. Mugarza, A. Rubio, and F.J. Himpsel. *Phys. Rev. Lett.*, **84** :6110, 2000. 35
- [44] R. Courths, M. Lau, T. Scheunemann, H. Gollisch, and R. Feder. *Phys. Rev. B*, **63** :195110, 2001. 35
- [45] A.F. Andreev. *Sov. Phys. JETP*, **53** :1063, 1981. 38
- [46] E.D. Williams and N.C. Bartlett. Thermodynamics and statistical mechanics of surfaces. In W.N. Unertl, editor, *Handbook of Surface Science vol1, Physical Structure*, page 51. North-Holland, Amsterdam, 1996. 38, 39
- [47] H.C. Jeong and E.D. Williams. *Surf. Sci. Rep.*, **34** :175, 1999. 38, 39
- [48] C. Rottman and M. Wortis. *Phys. Rev. B*, **11** :6274, 1981. 38
- [49] J.W. Frenken and P. Stoltze. *Phys. Rev. Lett.*, **82** :3500, 1999. 38, 40, 42, 44
- [50] K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, and P. Stoltze. *Surf. Sci.*, **366** :394, 1996. 38
- [51] V.I. Marchenko. *Sov. Phys. JETP*, **54** :605, 1981. 39
- [52] O.L. Alerhand, D. Vanderbilt, R.D. Meade, and J.D. Joannopoulos. *Phys. Rev. Lett.*, **61** :1973, 1988. 39
- [53] D. Vanderbilt. *Surf. Rev. Lett.*, **4** :811, 1997. 39

- [54] S. Rousset, F. Pourmir, J.M. Berroir, J. Klein, J. Lecoer, and B. Salanon. *Surf. Sci*, **422** :33, 1999. 39
- [55] H.P. Bonzel. *Prog. Surf. Sci.*, **67** :45, 2001. 45
- [56] S. Kodambaka, V. Petrova, S.V. Khare, D.D. Johnson, I. Petrov, and J.E. Greene. *Phys. Rev. Lett.*, **88** :146101, 2002. 45
- [57] P.O. Löwdin. *J. Chem. Phys*, **18** :365, 1950. 50
- [58] T. Deutsch. Modélisation des multicouches métalliques Au(001)/Ni, Ag(001)/Ni et Au(001)/Co. thèse de l’Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995. 53, 54
- [59] F. Lançon. Notes sur les potentiels de type EAM et SMA. unpublished, 1997. 54

Article **P8**

Stability of metal vicinal surfaces revisited

Stability of Metal Vicinal Surfaces Revisited

M. C. Desjonquères,¹ D. Spanjaard,² C. Barreteau,¹ and F. Raouafi¹

¹*DSM/DRECAM/SPCSI, CEA Saclay, F-91191 Gif sur Yvette, France*

²*Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Sud, F-91405 Orsay, France*

(Received 11 October 2001; published 22 January 2002)

The stability of metal vicinal surfaces with respect to faceting is investigated using empirical potentials as well as electronic structure calculations. It is proven that for a wide class of empirical potentials all vicinal surfaces between (100) and (111) are unstable at 0 K when the role of third and farther nearest neighbors is negligible. However, electronic structure calculations reveal that the answer concerning the stability of vicinal surfaces is not so clear-cut. Finally, it is shown that surface vibrations at finite temperatures have little effect on the stability of vicinal surfaces.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.056104

PACS numbers: 68.35.Md, 65.40.Gr, 68.35.Ja, 68.35.Rh

The study of energetics of vicinal surfaces is of prime interest for the understanding of various surface processes such as crystal growth, surface morphology, or roughening transition. Recently Frenken and Stoltze [1] raised the important question of the stability of vicinal surfaces in metals. Using a potential based on the effective medium theory (EMT), they predicted that most vicinal surfaces are unstable relative to faceting at 0 K and claimed that the observed stability at room temperature arises from the entropic contribution due to thermal vibrations. In this Letter, we show that the first prediction results entirely from the analytical form and range of interactions of the potential used and that the same conclusion holds for a wide class of empirical potentials. This is in contradiction with calculations based on an explicit determination of the electronic structure which reveals a variety of other behaviors for vicinal surfaces at 0 K. Finally, we show that the vibrational free energy contribution has, most often, a negligible role when calculated correctly.

Let us consider two (low-index) surfaces and denote \mathbf{n}_1, γ_1 and \mathbf{n}_2, γ_2 their normal vector and surface energy (per unit area), respectively, and θ_2 the angle $(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$. Let us also consider a (high-index) surface of surface energy γ and normal \mathbf{n} belonging to the plane defined by $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ and making an angle θ with \mathbf{n}_1 ($0 < \theta < \theta_2$).

An area S of this high-index surface will transform into facets of normal \mathbf{n}_1 (area S_1) and normal \mathbf{n}_2 (area S_2) while keeping its average orientation (Fig. 1) when [2]

$$\gamma S > \gamma_1 S_1 + \gamma_2 S_2, \quad (1)$$

with the constraints $S = S_1 \cos\theta + S_2 \cos(\theta_2 - \theta)$ and $S_1 \sin\theta = S_2 \sin(\theta_2 - \theta)$. It is easy to show that the faceting condition (1) is

$$f(\eta) > (1 - \eta/\eta_2)f(0) + (\eta/\eta_2)f(\eta_2), \quad (2)$$

with $\eta = \tan\theta$ and $f(\eta) = \gamma/\cos\theta$. This simply means that the point $[\eta, f(\eta)]$ must be above the straight line joining the points $[0, f(0)]$ and $[\eta_2, f(\eta_2)]$.

We study here in detail the case of the $p(100) \times (111)$ or $(2p - 1, 1, 1)$ and $p(111) \times (100)$ or $(p + 1, p - 1, p - 1)$ vicinal surfaces and their stability with respect to faceting. These surfaces have close-packed step edges, p atomic rows parallel to the step edge (including the inner edge) in each terrace, and make an angle θ with the (100) surface. The domain $0 < \eta \leq \eta_c$ ($\eta_c = \sqrt{2}/3$) corresponds to (100) vicinal surfaces with p decreasing from infinity to 2 [(311) surface]. The domain $\eta_c \leq \eta < \eta_2$ ($\eta_2 = \sqrt{2}$) is that of (111) vicinal surfaces with p increasing from 2 [(311) surface] to infinity [(111) surface]. Thus the (311) surface can be regarded either as a (111) or a (100) vicinal surface with the highest step density.

As already stated in Ref. [1], $f(\eta)$ falls almost exactly on the straight line joining the points $[0, f(0)]$ and $[\sqrt{2}, f(\sqrt{2})]$. However, there is a small, yet significant, deviation $\Delta f(\eta)$ from this linear behavior and, from Eq. (2), its sign for any intermediate surface determines the stability of this surface with respect to faceting into (100) and (111) facets: If $\Delta f(\eta) > 0 (< 0)$ the vicinal surface is unstable (stable). As noted above, $\Delta f(\eta)$ for the (311) surface plays a special role and is given by

$$\Delta f_{311} = [E_S(311) - E_S(100) - E_S(111)]/S_0^{311}, \quad (3)$$

where $E_S(hkl)$ is the surface energy per surface atom of the (hkl) surface, and S_0^{311} is the area of the projection of the unit cell of the (311) surface on the (100) plane.

In order to distinguish between different energetic contributions, we will first consider a rigid lattice (i.e., without atomic relaxation) at 0 K and calculate the energy with

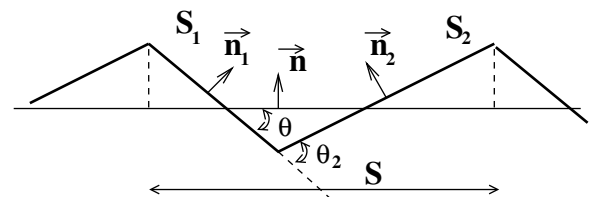


FIG. 1. Faceting.

usual empirical potentials analyzing the effects of the range of interactions and of relaxation. We will also present results from a realistic tight-binding model showing the influence of electronic effects. Finally, the temperature dependence of $\Delta f(\eta)$ will be included with a particular focus on the phonon free energy contribution.

Empirical potentials belonging to a large class can be written as a sum of contributions E_i ($E_i < 0$) of each atom i , i.e.,

$$E = \sum_i E_i = \sum_i \left\{ \sum_{j \neq i} W(R_{ij}) + F \left[\sum_{j \neq i} g(R_{ij}) \right] \right\}. \quad (4)$$

In the following we set $\rho_i = \sum_{j \neq i} g(R_{ij})$. The first term of Eq. (4) is pairwise while the second one (in which g is a positive function) has an N -body character. The functions W and g of the interatomic distance R_{ij} are usually cut off smoothly after a given radius R_c . Pair potentials [$F(\rho_i) = 0$], second moment potentials [$F(\rho_i) \propto \sqrt{\rho_i}$] [3], as well as embedded atom model [4] and EMT potentials [5] belong to this class.

We first fix the interatomic distances to their bulk equilibrium values; i.e., atomic relaxation effects are ignored. With this assumption $\sum_{j \neq i} W(R_{ij})$ and $\sum_{j \neq i} g(R_{ij})$ are linear combinations of the number of neighbors Z_S^i of atom

i in the S th coordination sphere of radius R_S ($R_S < R_c$) and $E_i = E(Z_1^i, \dots, Z_S^i, \dots)$. It is usual to take R_1 as the reference distance and set $g(R_1) = 1$.

When the range of the potential is restricted to the first and second neighbors only, it can be shown [6] that the step energies (per step atom) $E_{\text{step}}^{(100) \times (111)}(p)$ and $E_{\text{step}}^{(111) \times (100)}(p)$ do not depend on p ; i.e., there is no interaction between steps even when $p = 2$. Then it can be proven that the curve $\Delta f(\eta)$ is made of two straight lines, the slopes of which are a function of the corresponding step energy and of $\gamma(100)$ and $\gamma(111)$. These two lines meet at the intermediate point $(\sqrt{2}/3, \Delta f_{311})$ and the sign of Δf_{311} determines the stability of the vicinal surfaces. A counting of coordination numbers leads to

$$\Delta f_{hkl} = [E(7, 3) + E(10, 5) - E(8, 5) - E(9, 3)]/S_0^{hkl}, \quad (5)$$

in which the first two terms refer to the outer and the inner step edges, respectively, and the last two terms to a (100) and (111) surface atom. S_0^{hkl} is the projected area of the (hkl) surface unit cell on the (100) surface. In the case of a pair potential Δf_{hkl} is strictly equal to 0 so that the energy of any vicinal surface is equal to the energy of the faceted (100)–(111) surface. Thus, when the potential includes an N -body contribution, Δf_{hkl} can be written

$$\Delta f_{hkl} = \{[F(7 + 3g_2) - F(9 + 3g_2)] - [F(8 + 5g_2) - F(10 + 5g_2)]\}/S_0^{hkl}, \quad (6)$$

with $g_2 = g(R_2)$. For all the existing potentials of the form (4) $F''(\rho) = d^2F/d\rho^2$ is positive. As a consequence, $F(\rho - 2) - F(\rho)$ is a decreasing function of ρ and therefore Δf_{hkl} is always positive and in particular Δf_{311} . This common property of this class of potentials has a clear physical origin: The energy E_i of an atom i should decrease more and more slowly when its coordination increases towards the bulk coordination [7]. It clearly implies that $F''(\rho)$ must be positive. We have then proven that for *any* empirical potential of the general form (4) on a rigid lattice at 0 K and a cutoff radius $R_c < R_3$, *any* vicinal surface from (100) to (111) is *unstable* with respect to faceting. As an example, we show in Fig. 2 the result of a calculation for Cu with a potential denoted P_2 in which $W(R_{ij}) = A(R_1/R_{ij})^p$, $F(\rho_i) = -\xi\rho_i^{2/3}$, and $g(R_{ij}) = \exp[-2q(R_{ij}/R_1 - 1)]$.

When the range of the potential is extended to further neighbors ($R_c \geq R_3$) this result is no longer valid. First, for a general potential, steps with narrow terraces start to interact and the curve $\Delta f(\eta)$ is no longer made of two straight lines. The pair potential does not contribute to this interaction at least when $R_c < R_5$ but it gives a contribution $-4W(R_3)/S_0^{311}$ to Δf_{311} which tends to destabilize (stabilize) the vicinal surfaces when $W(R_3)$ is negative (positive). Moreover, additional terms due to other sites appear in Eqs. (5) and (6), and therefore the sign of the contribution of the N -body function F to Δf_{311} cannot be

inferred since it depends on the magnitude of g_3, g_4, \dots . This is shown in Fig. 2 in which $\Delta f(\eta)$, obtained with a potential P_4 of the same functional form as P_2 but with $R_4 < R_c < R_5$, is drawn. In this potential the role played by third and fourth neighbors is sufficient to reverse the

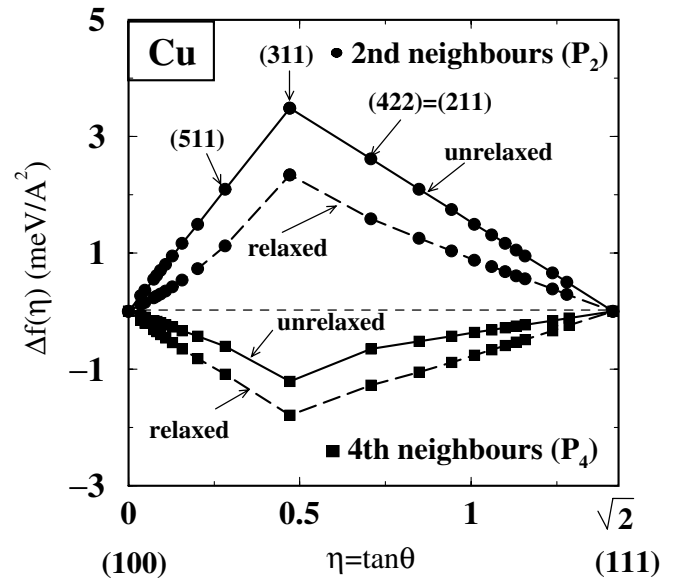


FIG. 2. $\Delta f(\eta)$ for Cu from empirical potential calculations up to second and fourth neighbors, with and without relaxations.

sign of Δf_{311} . Thus, the range of the potential may play a crucial role on the stability of vicinal surfaces.

Furthermore, the potentials discussed above have a common drawback: The energy of an atom i is completely fixed by its coordination numbers Z_S^i whereas it should also depend on the angular disposition of its neighbors. This effect is accounted for in electronic structure calculations which, moreover, include long range interactions (often oscillatory). These interactions, although small, may play a role in the very delicate energy balance which determines the stability of vicinal surfaces. In a recent paper [8], we calculated the step energies of various vicinal surfaces from a realistic tight-binding model for Rh, Pd, and Cu. The functions $\Delta f(\eta)$ derived from the results of this paper are plotted in Fig. 3 for the (100) and (111) vicinal surfaces.

As can be seen there is a great variety of shapes. For Cu the curve is below the straight line and the vicinal surfaces are stable at 0 K while for Pd they are unstable. For Rh all vicinal surfaces are stable with respect to faceting into (100) and (111) surfaces. However, the curve presents two local minima at $\eta = \sqrt{2}/5$ [(511) surface] and $\eta = 3\sqrt{2}/5$ [(533) surface] with a local maximum at $\eta =$

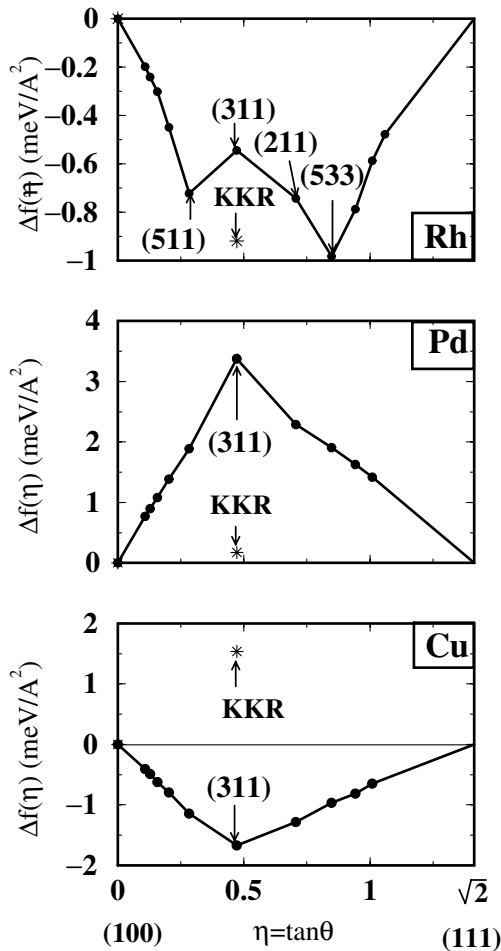


FIG. 3. $\Delta f(\eta)$ for Rh, Pd, and Cu from tight-binding [8] and Korringa, Kohn, and Rostoker (KKR) [9] calculations.

$\sqrt{2}/3$ [(311) surface]. This means that the vicinal surfaces of orientation such that $\sqrt{2}/5 < \eta < 3\sqrt{2}/5$ are unstable relative to faceting into (511) and (533) orientations. This peculiar behavior is related to electronic step-step interactions which are repulsive for the (311) and (211) surfaces and attractive for (511) and (533) surfaces [8]. We have also plotted points deduced from Eq. (3) using the *ab initio* calculations of Galanakis *et al.* [9] on the three surfaces (111), (100), and (311) of Cu, Pd, and Rh. For Rh and Pd the *ab initio* calculations are in qualitative agreement with our results but for Cu they predict at least an unstable range of orientations.

Until now we have neglected the effect of atomic relaxations. Relaxation leads to a decrease of the surface energies by a few percents (up to 10%) and one could wonder if, in view of the small value of $\Delta f(\eta)$, it could change the results obtained on the rigid lattice. However, it must be kept in mind that the stability depends on energy differences [Eq. (3)]. Thus, some kind of cancellation is expected. Actually, we have performed a full energy minimization using the potentials P_2 and P_4 and, in both cases (Fig. 2) it acts in favor of the stabilization since the relaxation is larger on a vicinal surface than on a flat one. Nevertheless, this effect is not large enough to modify the stability (or instability) of a surface, and the results obtained on the rigid lattice remain qualitatively valid except when $\Delta f(\eta)$ is positive but very small. Besides the lowering of $\Delta f(\eta)$, relaxation effects modify its shape. In particular, when using the potential P_2 , the curves joining, on the one hand, the (100) and (311) points and, on the other hand, the (311) and (111) points are no longer straight lines but get a positive curvature due to the repulsive elastic step-step interactions.

The above study sheds light on the results of Frenken and Stoltze [1] at 0 K. These authors have calculated $\Delta f(\eta)$ for the fully relaxed (100) and (111) vicinal surfaces of Ag using an EMT potential with $R_3 < R_c < R_4$ [10] but in which the role played by third neighbors is very small compared to that of first and second neighbors as well in the pair as in the N -body part of the potential (to fix ideas, $g_1 = 1, g_2 \approx 3 \times 10^{-2}, g_3 \approx 3 \times 10^{-3}$). Our analysis shows that all the $\Delta f(\eta)$ curves calculated with a potential of type (4) and a cutoff radius $R_c < R_3$ will behave identically: This explains the strong similarity between our results on relaxed Cu with potential P_2 and those of Frenken and Stoltze for Ag. Therefore the instability of vicinal surfaces at 0 K is an unavoidable consequence of the type of potentials and range of interactions used in Ref. [1]. However, these potentials may be not accurate enough. Indeed, electronic structure calculations predict other possible behaviors at 0 K. Vicinal surfaces can be stable or unstable relative to faceting into (100) and (111) facets or they can also present a faceting into other high index surfaces.

Let us now consider the influence of a finite temperature. $\Delta f(\eta)$ varies with temperature due to the excess

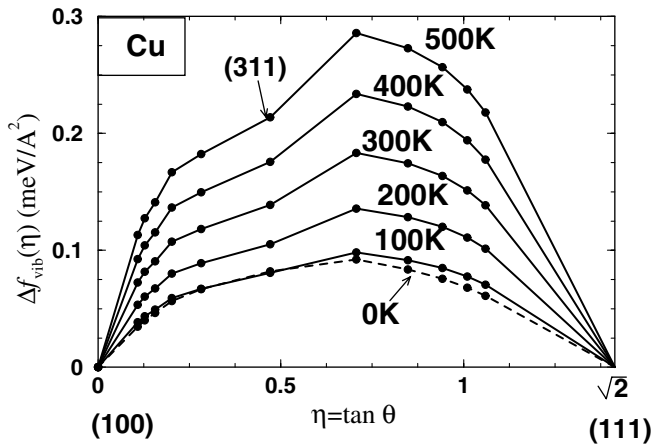


FIG. 4. $\Delta f_{\text{vib}}(\eta)$ for Cu from potential P_2 .

vibrational free energy and to the entropy gained by the meandering of steps. As stated in Ref. [1], the meandering entropy has a stabilizing effect but it is negligible at room temperature for Cu and Ag. This is *a fortiori* true for Rh and Pd in which the formation energy of a kink is much larger than in noble metals. The excess vibrational free energy has two contributions: the internal energy which dominates at low temperature and vanishes at high temperature, and the entropy part which has the inverse behavior. Indeed Eq. (5) applies to any energy, and, in particular, to the vibrational free energy provided that the contribution of an atom i is completely determined by its numbers of neighbors inside the first two coordination spheres, at most. It is seen that besides the vibrational entropic energy estimated by Frenken and Stoltze in an isotropic Einstein model as coming from the difference between the outer edge and a (111) surface atom, i.e., $E(7,3) - E(9,3)$, another term *should* be considered, namely, $E(10,5) - E(8,5)$ arising from the difference between the inner edge and a (100) surface atom. These two terms have opposite signs and are expected to be of the same order of magnitude. Thus, the calculation of the contribution of vibrational free energy $\Delta f_{\text{vib}}(\eta)$ to $\Delta f(\eta)$ needs a precise knowledge of the vibration spectra of the bulk metal as well as of the flat and vicinal surfaces and should include the internal energy part (omitted in Ref. [1]), at least at low temperatures. We have recently shown that a potential of type P_2 is able to reproduce very accurately the experimental data for the vibration spectra of the bulk Cu and of its low- and high-index surfaces [11]. We have used these vibration spectra to calculate $\Delta f_{\text{vib}}(\eta)$ as a function of temperature (Fig. 4).

Two main conclusions can be drawn from the results: First, the order of magnitude is approximately some tenths

of $\text{meV}/\text{\AA}^2$; secondly, $\Delta f_{\text{vib}}(\eta)$ is positive. Consequently, not only phonons have a very small effect on the stability of vicinal surfaces but their contribution to the energy balance tends to destabilize the vicinal surface, at least for Cu, contrary to what is claimed in Ref. [1]. This does not mean that the vibrational free energy is always negligible. For instance, it will play a role in the temperature dependence of the step-free energy [12] and, thus, on the thermal roughening.

In summary, we have shown that the energy balance which drives the stability of vicinal surfaces at 0 K is very delicate and that the result may depend on the method used to calculate the total energy. This means that many behaviors can occur, namely, stability or instability relative to faceting into low-index as well as high-index orientations. Furthermore, the contribution of thermal vibrations is small, and it is unlikely that it stabilizes vicinal surfaces that are unstable at 0 K.

We thank I. Galanakis for sending us his results prior to publication. We are also indebted to H. Ness, H. J. Ernst, and E. Søndergaard for a critical reading of the manuscript.

-
- [1] J. W. M. Frenken and P. Stoltze, Phys. Rev. Lett. **82**, 3500 (1999).
 - [2] E. D. Williams and N. C. Bartelt, *Physical Structure*, Handbook of Surface Science Vol. 1, edited by W. N. Unertl (North-Holland, Amsterdam, 1996).
 - [3] F. Ducastelle, J. Phys. (Paris) **31**, 1055 (1970); M. W. Finnis and J. M. Sinclair, Philos. Mag. A **50**, 45 (1984); A. P. Sutton and J. Chen, Philos. Mag. Lett. **61**, 139 (1984).
 - [4] M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984); Z.-J. Tian and T. S. Rahman, Phys. Rev. B **47**, 9751 (1993).
 - [5] K. W. Jacobsen, P. Stoltze, and J. K. Nørskov, Surf. Sci. **366**, 394 (1996).
 - [6] Details will be given in a forthcoming publication.
 - [7] M. C. Desjonquères and D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1996); I. J. Robertson, V. Heine, and M. C. Payne, Phys. Rev. Lett. **70**, 1944 (1993); P. Stoltze, J. Phys. Condens. Matter **6**, 9495 (1994).
 - [8] F. Raouafi, C. Barreteau, M. C. Desjonquères, and D. Spanjaard, Surf. Sci. **482–485**, 1413 (2001); Surf. Sci. (to be published).
 - [9] I. Galanakis *et al.* (to be published); (private communication).
 - [10] P. Stoltze (private communication).
 - [11] F. Raouafi, C. Barreteau, M. C. Desjonquères, and D. Spanjaard, Surf. Sci. (to be published).
 - [12] H. P. Bonzel and A. Emundts, Phys. Rev. Lett. **84**, 5804 (2000); H. J. W. Zandvliet, O. Gurlu, and B. Poelsema, Phys. Rev. B **64**, 73402 (2001).

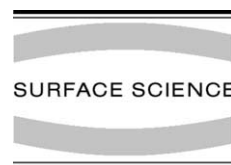
Article **P9**

*Energetics of stepped and kinked surfaces of Rh, Pd and Cu from
electronic structure calculations*



ELSEVIER

Surface Science 505 (2002) 183–199



www.elsevier.com/locate/susc

Energetics of stepped and kinked surfaces of Rh, Pd and Cu from electronic structure calculations

F. Raouafi ^a, C. Barreteau ^{a,*}, M.C. Desjonquères ^a, D. Spanjaard ^b

^a DSM/DRECAM/SPCSI, CEA Saclay, Bâtiment 462, F-91 191 Gif sur Yvette, France

^b Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Sud, F-91 405 Orsay, France

Received 1 November 2001; accepted for publication 7 January 2002

Abstract

We apply the *spd* tight-binding models, that have been recently developed, to the calculations of the surface energies of several vicinal surfaces of Rh, Pd and Cu with (111), (100) and (110) terraces of increasing widths. From these results we extract the isolated step energies and the step–step electronic interactions. These interactions are most often decaying oscillatory functions of the interstep distance which are strongly dependent of the step geometry. Kink energies are also computed. Our results are in complete agreement with the existing experimental data, in particular on the equilibrium shapes of adislands, which are only available in the literature for Cu. Finally the electronic structure of the vicinal surfaces is also discussed. © 2002 Published by Elsevier Science B.V.

Keywords: Semi-empirical models and model calculations; Surface energy; Epitaxy; Rhodium; Palladium; Copper; Vicinal single crystal surfaces; Surface defects

1. Introduction

The role of steps and kinks is fundamental for understanding the morphology of crystal surfaces and, in particular, its evolution with time and temperature as well as the equilibrium surface structure. Thanks to scanning tunneling microscopy (STM) a breakthrough in the real space observation of this morphology was achieved in recent years. Information on the energetics of

surface defects can henceforth be derived from a statistical study of STM images and their evolution with temperature. For instance, the study of the equilibrium shape of large adislands grown by homoepitaxy on monocrystalline surfaces has been used to determine the anisotropy of step energies, and, more recently, the absolute values of step and kink energies [1]. Other interesting quantities have been derived from experimental investigations on vicinal surfaces. The interaction between steps, which are crucial for the roughening transition at surfaces and the stabilization of vicinals, can be drawn from the study of terrace width distributions [2]. Kink energies can also be obtained from the observation of the spatial equilibrium fluctuations of step edges [3,4]. However, these STM

* Corresponding author. Tel.: +33-1-69-08-29-51; fax: +33-1-69-08-84-46.

E-mail address: barretero@drecam.saclay.cea.fr (C. Barreteau).

investigations, which are complementary to usual diffraction experiments, have, up to now, only been carried out on a limited number of metals mainly Cu, Ag and Pt.

All these experiments have motivated a number of theoretical works. Due to the very low symmetry of these systems, first-principle calculations are scarce and limited to a very small number of geometries and metals, for instance Al [5,6], Cu [7], Pt [8]. On the contrary many theoretical works have been based on semi-empirical potentials like embedded atom model (EAM) [9,10], Sutton–Chen potential [11] or effective medium theory (EMT) [12]. In another approach Vitos et al. [13] have derived step and kink energies of most transition metals from effective pair potentials (EPP) deduced from a first-principle data base of surface energies. However, in all the above methods, electronic step–step interactions are disregarded. In *ab initio* methods all step–step interactions (except entropic ones) are actually present when the atomic structure is relaxed but, due to computation time, usually a single supercell is used and, consequently, nothing is learnt about their variation with distance. The elastic step–step interactions due to atomic relaxations around the steps are expected to be reasonably estimated with the help of semi-empirical potentials. However, these potentials are still not precise enough to describe in a correct way the variation of the total energy due to charge density oscillations around defects which are at the origin of electronic step–step interactions. Finally, in Vitos et al. model step–step interactions are completely neglected.

In the case of transition metals, tight-binding (TB) models for total energy seem to be the right compromise since they are able to describe correctly the quantum mechanical behavior and, the computational effort being much less than in *ab initio* methods, they allow to study complex systems with a large number of inequivalent atoms. They have already been used to calculate step energies and step–step interactions in FCC metals [14] and W [15]. However, in these works, the basis set was limited to *d* orbitals. Recently, TB models have been extended to include *s* and *p* orbitals [16,17] and an excellent agreement with *ab initio* methods has been achieved, not only for the de-

tails of the band structure but also for surface energies [17].

In this work we use these *spd* TB models, on the one hand, to calculate the surface energies of different vicinals of Rh, Pd and Cu for increasing terrace widths and, on the other hand, to calculate kink energies. We concentrate on electronic effects at 0 K. Thus no entropic term will be present and, since we study unrelaxed structures, no elastic deformation contribution will be present either. From our surface energies, we will extract the energy of isolated steps and step–step electronic interactions. The paper is organized as follows. In Section 2 the model is briefly summarized and made explicit for applications to steps on vicinal surfaces and kinks. In Section 3 we first present our numerical results for step energies and discuss their consequences on the equilibrium shapes of adislands. Then we comment on step–step electronic interactions. Finally the kink energies are presented. All along this section our results are compared with experimental data and other theoretical works. In Section 4, the electronic structure of stepped surfaces is briefly discussed. Conclusions are drawn in Section 5.

2. The model

2.1. The *spd* tight-binding model

In this section we describe the two rather similar *spd* TB models that are used in this work: the first one is based on an orthogonal scheme and proved to be very efficient in previous studies of transition metals [17], the second one is based on a non-orthogonal scheme [16]. This last scheme is a little more time consuming but it was found to be essential for a correct description of the *sp* electrons in a noble metal such as copper for which the *d* band is full.

2.1.1. Orthogonal basis set

The TB model used here has been described in details in a previous paper [17], thus we will only recall its main features. The Hamiltonian is defined by its matrix elements in an orthogonal basis set built from *s*, *p*(*x*, *y*, *z*), *d*(*xy*, *yz*, *zx*, $x^2 - y^2$, $3z^2 - r^2$)

valence atomic orbitals $|i\lambda\rangle$ centered at each atomic site i . The intersite elements (hopping integrals) are determined from the ten Slater Koster hopping integrals ($ss\sigma, sp\sigma, sd\sigma, pp\sigma, pp\pi, pd\sigma, pd\pi, dd\sigma, dd\pi, dd\delta$). A simple exponential decay of these elements with distance is assumed and three-center integrals are neglected. Following Ref. [16] the on-site terms of the Hamiltonian are defined in such a way that the total energy is obtained by summing up the occupied energy levels. This means that the usual repulsive contribution is accounted for by a dependence on the atomic environment of the on-site terms that we write in the simple form [16] ($\lambda = s, p, d$):

$$\varepsilon_{i\lambda}^0 = a_\lambda + b_\lambda \rho_i^{2/3} + c_\lambda \rho_i^{4/3} + d_\lambda \rho_i^2 \quad (1)$$

with

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \exp(-p_\rho(R_{ij}/R_0 - 1)) \quad (2)$$

where R_{ij} is the distance between atoms i and j and R_0 is a reference distance, usually the bulk interatomic spacing.

The parameters of the model are determined by a non-linear least mean square fit on ab initio band structure and total energy curves of two different crystallographic structures (FCC and BCC) at several interatomic distances and their values for palladium and rhodium have been given in our previous publications [17,18].

One should note that these parameters are obtained from systems in which all atoms are neutral since they are geometrically equivalent. When this is not the case we have added a shift δV_i to the on-site terms in order to ensure the local charge neutrality (LCN) which is almost strictly obeyed since screening is very efficient in metals. This potential arises from electron–electron interactions, thus one should not forget to subtract the corresponding double counting terms from the sum of occupied levels in the expression of the total energy which is then written as

$$E_{\text{tot}} = \sum_{n_{\text{occ}}} \epsilon_n - N_{\text{val}} \sum_i \delta V_i \quad (3)$$

where N_{val} is the total number of valence spd electrons per atom of the metal.

2.1.2. Non-orthogonal basis set

In the case of copper the non-orthogonal TB scheme was found to be more appropriate. This is due to the more delocalized character of the sp electrons which give an important contribution to the total energy since the d band is full. We therefore used the TB model developed by Mehl and Papaconstantopoulos [16] that we have extended by including the LCN condition. The charges N_i on site i are defined in the usual Mulliken manner. However the non-orthogonality leads to a generalized eigenvalue problem and makes things a little more tricky since it is well known that a rigid shift of the on-site levels of the Hamiltonian do not produce a rigid shift of the eigenvalues [19]. The potential that must be added to the Hamiltonian matrix $H_{ij}^{\lambda\mu}$ to produce a rigid shift δV_0 of the eigenvalues has the following expression in the atomic orbital basis:

$$\delta V_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | \delta V | j\mu \rangle = \delta V_0 S_{ij}^{\lambda\mu} \quad (4)$$

where $S_{ij}^{\lambda\mu}$ is the overlap integral between orbital $|i\lambda\rangle$ and orbital $|j\mu\rangle$. The generalization of this formula to the case of an inhomogeneous system is straightforward [19]:

$$\delta V_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | \delta V | j\mu \rangle = \frac{1}{2}(\delta V_i + \delta V_j) S_{ij}^{\lambda\mu} \quad (5)$$

The procedure to ensure LCN is to modify δV_i in a self-consistent way until the charge N_i of each site i is equal to the valence charge N_{val} per atom. Of course, as in the non-orthogonal model, one has also to subtract the double counting terms which have exactly the same expression as in (3).

2.2. Energetics of vicinal surfaces

2.2.1. Step energy

Let us consider a vicinal surface presenting a periodic succession of terraces with equal widths, separated by steps of monoatomic height, and define the step energy per unit step length in this surface. If we call \mathbf{n} and \mathbf{n}_0 the directions normal to the vicinal crystallographic planes and to the terraces, respectively, the step energy (per unit length) $\beta(\theta)$ of the vicinal surface is defined by the equation:

$$\gamma(\mathbf{n}) = \gamma(\mathbf{n}_0) \cos(\theta) + \beta(\theta) \sin(\theta)/h \quad (6)$$

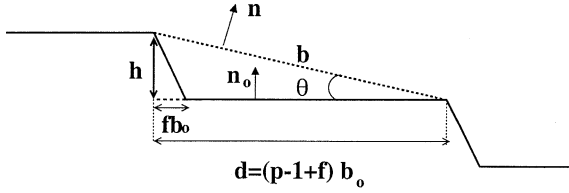


Fig. 1. Cut of a vicinal surface through a plane normal to the step edges: b is the distance between two consecutive steps, b_0 is the distance between two consecutive rows in a terrace, θ is the misorientation angle and p the number of atomic rows (including the inner edge) parallel to the step edge in a terrace, f is a geometrical factor depending on the vicinal surface and h is the interplanar spacing along the direction normal to the terraces.

where $\gamma(\mathbf{n})$ is the surface energy (per unit area) of the crystallographic plane normal to \mathbf{n} , θ is the misorientation angle, i.e., the angle between \mathbf{n} and \mathbf{n}_0 and h is the interplanar distance in the \mathbf{n}_0 direction (Fig. 1). Note that due to the presence of the array of steps with a period depending on θ , $\beta(\theta)$ is expected to vary with θ as a result of step–step interactions. The value of the step energy for an isolated step is then obtained in the limit $\theta \rightarrow 0$. Consequently, the nature (oscillatory or monotonic) and the order of magnitude of step–step interactions can be inferred from the study of the quantity $\beta_{\text{int}} = \beta(\theta) - \beta(\theta \rightarrow 0)$ for vicinal surfaces with increasing terrace widths. Here we will focus on the electronic step–step interactions.

It is easy to show [13] that (6) can be transformed into the convenient form:

$$E_{\text{step}}(p) = E_S(p) - (p - 1 + f)E_S(\infty) \quad (7)$$

where $E_{\text{step}}(p)$ is now the step energy per step atom in a vicinal surface in which the terraces have p atomic rows parallel to the step edge (including the inner edge), $E_S(p)$ ($E_S(\infty)$) is the surface energy per surface atom of the vicinal (flat) surface. Finally, f is a geometrical factor depending on the vicinal surface which is defined in Fig. 1.

In the following the surface energies of the vicinal (flat) surfaces are calculated using a slab geometry with N_{slab} atomic layers normal to \mathbf{n} (\mathbf{n}_0). The surface energy per surface atom is then given by

$$E_S = (E_{\text{slab}} - N_{\text{slab}} E_{\text{bulk}})/2 \quad (8)$$

where E_{slab} is the total energy per two-dimensional (2D) unit cell of the slab and E_{bulk} is the bulk energy per atom. Both quantities are calculated using our *spd* TB model, E_{slab} (E_{bulk}) being obtained from a summation over the 2D (3D) Brillouin zone at special points [20,21].

2.2.2. Kink energy

Finally let us define the kink energy. In the preceding section the step edge may be close-packed or not. Selected non-close-packed edges can be considered as close-packed edges showing a succession of equidistant kinks of monoatomic height. In this case and similarly to (7), the kink energy per kink can be defined as

$$E_{\text{kink}} = E_{\text{step},k}(p_k) - (p'_k - 1 + f'_k)E_{\text{step}}(p) \quad (9)$$

where $E_{\text{step},k}(p_k)$ and $E_{\text{step}}(p)$ are the step energies per step atom of a vicinal surface with kinked edges and close-packed edges, respectively, p'_k is the number of atoms between two consecutive kinks along the close-packed direction and f'_k is a geometrical factor defined as in Fig. 1 which obviously can also be considered as representing a kinked step edge. Like for steps, there are kink–kink interactions, on the one hand, between kinks of the same step edge and, on the other hand, between kinks of different edges. Thus the energy of an isolated kink should be obtained when p (and thus p_k) and p'_k tend to infinity. However, in spite of the large number of atoms which can be treated in a TB calculation, the highest values that p and p'_k can reach remain rather limited. Furthermore convergence on \mathbf{k}_{\parallel} summation, which was achieved for step energies, becomes now very cumbersome since the corresponding 2D Brillouin zone varies with p, p_k, p'_k . Consequently, it seems to be out of reach to study kink–kink interactions at the present time. However, these energies are expected to be at most of the same order of magnitude as step–step interactions. Thus the study of the kink energy using a supercell geometry should give its value to at most 10^{-2} eV as we will see in the following. Moreover, \mathbf{k}_{\parallel} summation errors can be minimized by using the same \mathbf{k}_{\parallel} sampling, i.e., the same 2D Brillouin zone. For this reason we have adopted the supercell geometry already proposed by Feibelman [7] which is

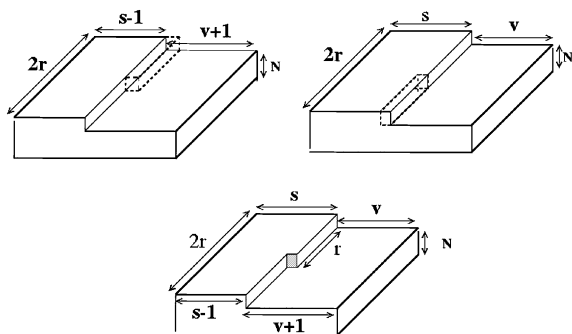


Fig. 2. Unit cells for calculating kink energies: a block of r atoms (dashed lines) is transferred from the second to the first one, leading to two cells identical to the one below.

described in Fig. 2 and leads to a kink formation energy given by

$$4E_{\text{kink}} = 2E_{\text{kinked}}(r, s, v) - [E(s, v) + E(s-1, v+1)] \quad (10)$$

where $E_{\text{kinked}}(r, s, v)$ is the energy per unit cell of the kinked systems and $E(s, v)$ is the energy per unit cell of a system showing perfect stripes with s rows in the stripes and v rows in the valleys where rows are $2r$ atoms long.

3. Results

3.1. Step energies

The calculation of step energies and especially of step–step interactions is a rather delicate task for several reasons: (i) the geometry of the system is

more complex than that of low index surfaces leading to unusual unit cells, (ii) the energies considered are small (of the order of a few 10^{-1} eV for the step energies and a few 10^{-3} eV for the step–step interactions) and (iii) many parameters need to be checked carefully to be sure that the numerical results are meaningful. In the following we will first explain the procedure that we have developed to derive efficiently the step energies and step–step interactions. Then we will discuss the results of our calculations. Finally let us recall that no atomic relaxation has been allowed in order to extract purely electronic effects. Introducing these relaxations would slightly reduce the step energy.

3.1.1. Geometry of the vicinal surfaces

In this work we study five step geometries with (111) , (100) and (110) terraces and, in each case, we calculate the step energy as a function of the terrace width. The geometrical features of the five types of vicinal surfaces, denoted using Lang et al. [22] notations, are given in Table 1. One can note that for a given step geometry there often exists two types of unit cell (primitive rectangular and centered rectangular) depending on the width of the terrace (p even or odd). In the five considered geometries, the atoms along the step are first neighbours and therefore the step edge is made of a close-packed row of atoms except for the $p(100) \times (010)$ surface for which the atoms are second neighbours and, consequently, the corresponding step edge has a zigzag shape that can be seen as a succession of kinks. Finally let us mention that in all our calculations the number of

Table 1
Geometrical features of the five types of vicinal surfaces

Somorjai notations [22]	Miller indices	f	Edge geometry	2D unit cell
$p(111) \times (100)$ step A	$(p+1, p-1, p-1)$	$2/3$	nn	p odd: PR p even: CR
$p(111) \times (\bar{1}11)$ step B	$(p-2, p, p)$	$1/3$	nn	p odd: CR p even: PR
$p(100) \times (111)$	$(1, 1, 2p-1)$	$1/2$	nn	CR
$p(100) \times (010)$	$(0, 1, p-1)$	0	nnn	p odd: CR p even: PR
$p(110) \times (111)$	$(2p-1, 2p-1, 1)$	$1/2$	nn	CR

The geometry of the step edge is indicated by the distance between two consecutive atoms: nearest neighbours (nn), next nearest neighbours (nnn). The nature of the 2D unit cell is rectangular, either primitive (PR) or centered (CR). Finally the usual notations, step A and step B, for the vicinals of (111) are indicated.

layers used in the slab geometry is equal to $N_{\text{slab}} = p \times n_{\text{slab}}$ where n_{slab} is at least equal to 10.

3.1.2. Computational details

We used a Fermi-level broadening $w_f = 0.2$ eV and 64 special $\mathbf{k}_{//}$ points [20], in the irreducible 2D Brillouin zone. The total energy is extrapolated at zero broadening using the usual approximation of Ref. [23]:

$$E_{\text{tot}}(T = 0) \approx E_{\text{tot}}(T) - \frac{1}{2}TS_e + O(T^2) \quad (11)$$

where S_e is the electronic entropy and T is the electronic temperature corresponding to the Fermi broadening. The energy convergence with respect to the thickness of the slabs, the number of \mathbf{k} points and the Fermi-level broadening was checked carefully and found to be of the order of 1 meV.

Concerning the LCN self-consistent scheme, the iteration process is continued until the difference of charge between two consecutive iterations is $<0.01e^-$ per atom and the difference of energy $<10^{-4}$ eV. Furthermore, in order to reduce the number of iterations it is advisable to start from a good set of δV_i . Actually the potential shift δV_i is, to a good approximation, proportional to the number of first neighbour bonds of atom i broken by the surface. The adequacy of this approximation is clearly seen in Fig. 3 where we have represented the self-consistent potential shift on vicinal surfaces of rhodium as a function of the coordi-

nation number Z . These starting values for δV_i reduce drastically the number of iterations.

3.1.3. Energies of isolated steps

The energy of an isolated step is the asymptotic value of $E_{\text{step}}(p)$ when p tends to infinity. Typically terraces with $p \geq 6$ are wide enough to get a convergence to about 1 meV, except for the steps with (1 1 0) terraces for which $p \simeq 9$ is needed. The results are given in Table 2 for Rh, Pd, and Cu. It is interesting to compare them with those deduced from the simple model recently proposed by Vitos et al. [13]. More precisely, these authors first determine EPP which are derived from the surface energies of low index surfaces calculated using an ab initio method and neglecting surface atomic relaxation. In the case of an FCC crystal the range of these EPP is limited to the third neighbours and their values V_1, V_2, V_3 are drawn from the (1 1 1), (1 0 0) and (1 1 0) surface energies. The step energy is then given by

$$E_{\text{step}}(p) = \sum_{s=1}^3 n_{\text{step},s}(p)V_s; \quad n_{\text{step},s}(p) = n_s(p) - (p-1+f)n_s(\infty) \quad (12)$$

The numbers $n_s(p)$ and $n_s(\infty)$ are the total number of bonds in the s th coordination sphere broken by the vicinal and flat surfaces, respectively. Due to the short range of the EPP, $n_{\text{step},s}(p)$ becomes a constant as soon as p overcomes a value p_∞ which is actually very small, i.e., most often $p_\infty \leq 2$ [13]. As a consequence step interactions cannot be obtained within this model. The expressions of the isolated step energies as a function of V_1, V_2, V_3 are given in Table 2.

Our calculations allow to check the validity of this approach. The values of V_1, V_2, V_3 derived from the surface energies obtained from our TB model are given in Table 3. The corresponding values of the step energies are given in Table 2 (EPP-TB column). When comparing the results with our full TB calculations, it can be seen that the discrepancy is always smaller than 3×10^{-2} eV and very often as small as some meV. The agreement is thus surprisingly good so that we can conclude that when surface energies and step energies are calculated within the same approach, the method

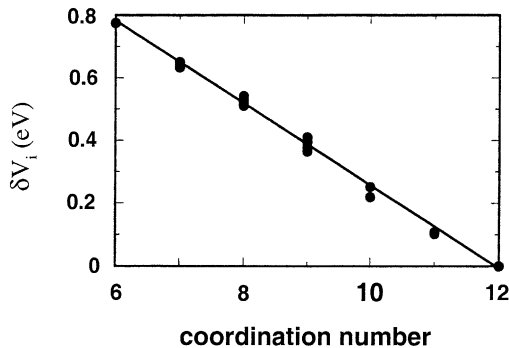


Fig. 3. Self-consistent potential δV_i (in eV) as a function of the coordination number for various sites on the vicinal surfaces of Rh.

Table 2
Step energies for various vicinal geometries

Vicinal surface $p \rightarrow \infty$		Step energy E_{step} (eV/atom)						
		TB	EPP					
			TB	Vitos	Methfessel	Eichler	Galanakis	
Rh	$p(111) \times (100)$	0.638	$2V_1 + 4V_3$	0.657	0.583	0.520	0.650	0.670
	$p(111) \times (\bar{1}11)$	0.645	$2V_1 + 4V_3$	0.657	0.583	0.520	0.650	0.670
	$p(100) \times (111)$	0.393	$V_1 + 2V_2$	0.407	0.288	0.265	0.295	0.285
	$p(100) \times (010)$	0.747	$2V_1 + 2V_2$	0.738	0.550	0.480	0.580	0.596
	$p(110) \times (111)$	0.056	$V_2 + 2V_3$	0.035	0.043	0.070	0.045	0.011
Pd	$p(111) \times (100)$	0.425	$2V_1 + 4V_3$	0.429	0.460	0.423		0.500
	$p(111) \times (\bar{1}11)$	0.432	$2V_1 + 4V_3$	0.429	0.460	0.423		0.500
	$p(100) \times (111)$	0.289	$V_1 + 2V_2$	0.295	0.106	0.222		0.298
	$p(100) \times (010)$	0.536	$2V_1 + 2V_2$	0.533	0.265	0.427		0.548
	$p(110) \times (111)$	0.027	$V_2 + 2V_3$	0.006	0.045	0.015		0.024
Cu	$p(111) \times (100)$	0.348	$2V_1 + 4V_3$	0.347	0.380			0.426
	$p(111) \times (\bar{1}11)$	0.345	$2V_1 + 4V_3$	0.347	0.380			0.426
	$p(100) \times (111)$	0.191	$V_1 + 2V_2$	0.192	0.200			0.241
	$p(100) \times (010)$	0.352	$2V_1 + 2V_2$	0.359	0.363			0.456
	$p(110) \times (111)$	0.060	$V_2 + 2V_3$	0.020	0.046			0.011

Several types of results are presented: the full TB calculation and calculations based on EPPs V_1 , V_2 , V_3 (EPP) fitted on the (111), (100), and (110) surface energies obtained from various methods: TB, and ab initio methods (Vitos et al. [13], Methfessel et al. [24], Eichler et al. [25]) and Galanakis et al. [26]. Note that there is a misprint in the TB results for Rh and Pd $p(110) \times (111)$ in Table 2 of the preliminary account of this work published in Ref. [46].

Table 3
Surface energies in eV per atom of the low index surfaces of Rh, Pd and Cu

	Surface energies (eV/atom)			V_1	V_2	V_3	Reference	V_1^0
	(111)	(100)	(110)					
Rh	1.091	1.379	2.112	0.332	0.038	−0.001	This work	0.352
	1.002	1.310	1.919	0.262	0.013	0.015	Vitos et al. [13]	0.324
	0.99	1.27	1.84	0.215	0.025	0.023	Methfessel et al. [24]	0.313
	1.11	1.47	2.13	0.285	0.005	0.020	Eichler et al. [25]	0.360
	1.034	1.404	2.047	0.311	−0.013	0.012	Galanakis et al. [26]	0.344
Pd	0.665	0.828	1.317	0.238	0.029	−0.011	This work	0.217
	0.824	1.152	1.559	0.159	−0.027	0.036	Vitos et al. [13]	0.269
	0.68	0.89	1.33	0.205	0.008	0.003	Methfessel et al. [24]	0.223
	0.822	1.049	1.596	0.250	0.014	0.0	Galanakis et al. [26]	0.269
Cu	0.581	0.748	1.121	0.166	0.013	0.004	This work	0.188
	0.707	0.906	1.323	0.163	0.018	0.014	Vitos et al. [13]	0.224
	0.675	0.874	1.327	0.215	0.013	−0.001	Galanakis et al. [26]	0.221

V_n is the corresponding value of the EPP in eV between n th neighbours, V_1^0 is the value given by a least mean square fit of the three surface energies with an EPP limited to first nearest neighbours.

proposed by Vitos et al. [13] is quite valid if an estimation of step energies to $\simeq 10^{-2}$ eV is needed and step–step interactions as well as atomic relaxation are disregarded.

It is also interesting to compare our results with those obtained from the Vitos et al. method but using other data sets for the surface energies, for example those provided by Vitos et al. [13],

Methfessel et al. [24], Eichler et al. [25] and Galanakis et al. [26] (see Table 3 for the corresponding surface energies and numerical values of V_1 , V_2 , V_3). The results are given in Table 2. It is seen that the agreement between all results is reasonable for the stepped surfaces with (1 1 1) terraces. In addition, all calculations give a very small positive step energy on the vicinal of (1 1 0) for steps with (1 1 1) ledge orientation. This suggests that this surface is very close to an instability. Indeed, (1 1 0) FCC surfaces have a tendency to exhibit a (2×1) missing row reconstruction. In the EPP model it is easily shown that the reconstruction energy (per unit cell of the reconstructed surface) is equal to $2(V_2 + 2V_3)$, i.e., twice the formation energy of a step with a (1 1 1) ledge. This reconstruction does not occur for Rh, Pd and Cu when the surface is clean but it may be triggered by the presence of adsorbates when the gain in adsorption energy (due to an increased coordinence of the adatoms) is large enough. If we now consider the vicinals of (1 0 0) for which the value of V_2 plays an important role, large differences are found. From Table 3 it is indeed seen that the value of V_2 is strongly dependent on the surface energy data base. The largest discrepancy occurs between our results and those of Vitos et al., in the case of the (1 0 0) vicinal surfaces of Pd for which a factor of two, or even almost three, is found between the step energies. This is clearly due to the value of V_2 which is in both cases not negligible, but negative when using the surface energies of Vitos et al., and positive in our calculations. Nevertheless it should be noted that the EPP V_3 given by Vitos et al., is also not negligible and $V_3 > |V_2|$ so that we can suggest that, might be, in this particular case, the range of the EPP should be increased. On the contrary our results for the step energies of Pd with (1 0 0) terraces are very close to those that can be derived from the low index surface energies of Galanakis et al.

In addition, it has been noted by Galanakis et al., that the surface energies of metals scale quite accurately with the number of broken nearest neighbour bonds. For this reason and in view of the dispersion of the numerical results on V_2 and V_3 , we have found interesting to compare the previous results with those obtained by limiting the pair potentials to first nearest neighbours. The

corresponding parameter V_1^0 determined by a least mean square fit on the three low index surfaces, is equal to $[3E_s(111) + 4E_s(100) + 6E_s(110)]/61$.

The results are given in the last column of Table 3. It is seen that the dispersion of the numerical values of V_1^0 , and thus of the step energies, is much smaller than previously but the agreement with the full TB calculations is less accurate.

However it must be noted that in the EPP approach the step energy of vicinals with (1 1 1) terraces is the same for both ledge orientations: (1 0 0) (i.e., type A step) and $(\bar{1} 1 1)$ (i.e., type B step). This is not the case in our full TB calculation in which the A step is slightly energetically favoured for Rh and Pd, the reverse being obtained for Cu.

Let us now compare our results with experimental data. Most of the experiments giving access to step energies are based on the observation of the equilibrium shape of 2D islands on surfaces as a function of temperature by means of STM [27–30]. For this purpose let us first comment on the implications of our results on the equilibrium shape at 0 K of large 2D islands built by homoepitaxy on the (1 1 1) and (1 0 0) surfaces.

On the (1 1 1) surface the island should, as the substrate, show three-fold symmetry. The edges of the island are thus made of three A steps and three B steps (Fig. 4). When the island is large enough, corner effects are negligible and the equilibrium shape, i.e., the ratio L_A/L_B of the lengths of steps A and steps B is derived from the Wulff theorem ($\beta_A/\beta_B = r_A/r_B$, $r_A(r_B)$ being the distance from

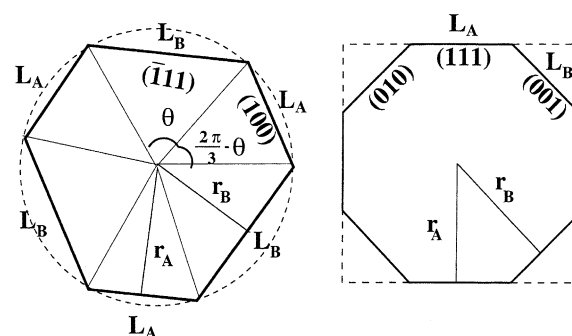


Fig. 4. The equilibrium shapes of islands on (1 1 1) (a) and (1 0 0) (b) FCC surfaces. The orientations of the microfacets are indicated.

the center of the island to the A (B) edges) which leads to:

$$\frac{L_A}{L_B} = \frac{2 - \beta_A/\beta_B}{2\beta_A/\beta_B - 1} \quad (13)$$

Note that for these steps $E_{\text{step}}^A/E_{\text{step}}^B = \beta_A/\beta_B$. As obvious, the equilibrium shape is a regular hexagon when $\beta_A/\beta_B = 1$. When the ratio of the two step energies is larger than 2, the shape is an equilateral triangle, the edges of which have the lowest step energy, but this ratio is quite unrealistic. From our present study $\beta_A/\beta_B = 1 \pm \epsilon$ where ϵ is small, this gives $L_A/L_B \simeq 1 \mp 3\epsilon$. For Rh, Pd and Cu the step energies differ by $\simeq 1\%$ so that L_A and L_B should differ by $\simeq 3\%$ (with $L_A > L_B$ for Rh, Pd and $L_A < L_B$ for Cu) and could be measured.

Let us consider an island on the (100) surface. The symmetry of the island should be four-fold. Using an EPP model extending to the next nearest neighbours, its equilibrium shape may be a square, or a square with broken corners [31] (Fig. 4). In view of the agreement between the full TB calculation and the EPP model, we can assume that both models predict the same equilibrium shape. The Wulff theorem yields:

$$\frac{L_A}{L_B} = \frac{\sqrt{2} - \beta_A/\beta_B}{\sqrt{2}\beta_A/\beta_B - 1} = \sqrt{2} \frac{1 - E_{\text{step}}^A/E_{\text{step}}^B}{2E_{\text{step}}^A/E_{\text{step}}^B - 1} \quad (14)$$

where A denotes the edges with (111) type microfacets, i.e., with nearest neighbour atomic spacing and B those with (010) type microfacets, i.e., with second nearest neighbour spacing. As a consequence the equilibrium shape is a perfect square when $E_{\text{step}}^A/E_{\text{step}}^B \leq 1/2$ and a square with broken corners in the opposite case. For rhodium our full TB calculations give a square with broken corners and $L_B/L_A \simeq 7\%$. In the EPP model it is easy to show that $E_{\text{step}}^A/E_{\text{step}}^B \leq 1/2$ when $V_2 \leq 0$ and $E_{\text{step}}^A/E_{\text{step}}^B > 1/2$ when $V_2 > 0$. The estimations based on EPP for which $V_2 > 0$ (Table 2) lead qualitatively to the same result as the full TB model whereas when using the surface energies of Galanakis et al. ($V_2 < 0$) a perfect square is predicted. For the same reason the results for Pd are also controversial since $L_B/L_A = 12\%$ in our full TB calculations, 14% for the Galanakis et al., data, 6% for the Methfessel et al., data, while from Vitos et al.,

result ($V_2 < 0$) a perfect square is expected. Finally, the equilibrium shape of islands of Cu on Cu(100) should be a square with broken corners, L_B/L_A being of the order of 15% both in our calculations and using Vitos et al., data, and 9% with Galanakis et al., data.

Unfortunately no data on step energies are available for Rh and Pd. The above results show that, in particular, it would be very interesting to have some experimental information on the equilibrium shapes of islands on Rh(100) and Pd(100). On the contrary, several studies have been carried out on Cu yielding not only the ratio of step energies but also their average values. The most recent experiments by Giesen et al. [29] give an average step energy for the two kinds of steps on Cu(111) equal to 0.27 ± 0.03 eV per step atom, the energy of step A being measurably ($1.1 \pm 0.7\%$) larger than that of a B step. Note that previous experiments [27,28] concluded that step A was energetically favoured but it was argued by Giesen et al. [29] that in these experiments A edges may actually be B edges and vice-versa if the islands nucleate at HCP sites in the vicinity of steps. Other published results on the average step energy lie between 0.22 and 0.31 eV. Our full TB calculations lead to $E_{\text{step}}^A = 0.348$ eV and $E_{\text{step}}^B = 0.345$ eV. Consequently, our results agree with the most recent experiments concerning the relative stability of the two steps but seem to slightly overestimate the average step energy, which could be attributed, at least partly, to the neglect of atomic relaxation. Note that an ab initio calculation by Feibelman [7] which takes relaxation into account yields 0.27 eV for step A and 0.26 eV for step B in better agreement for the average step energy but with a slightly too large anisotropy ratio.

Giesen et al. [29] report also on similar experiments on Cu(100). Their extrapolation at 0 K of the observed aspect ratio yields $r_B/r_A = 1.24$ (see Fig. 4) which is in a quite satisfactory agreement with our full TB data: $r_B/r_A = E_{\text{step}}^B/(E_{\text{step}}^A \times \sqrt{2}) = 1.30$. The calculated energy of the straight step (100) \times (111) (0.191 eV) is also in good agreement with the experiment (0.22 ± 0.02 eV). Finally we would like to emphasize that the presence of broken corners in the equilibrium shape cannot be explained in the framework of a first

nearest neighbour broken bond (or Ising) model which predicts a perfect square at 0 K ($L_B = 0$ thus $r_B/r_A = \sqrt{2}$).

3.1.4. Step–step interactions

Let us now discuss step–step interactions. There exists several types of interactions between steps. The most studied is the so-called elastic interaction due to the deformation fields around each step which interact repulsively. This elastic interaction gives rise in the continuum elasticity limit to an energy term varying at large interstep distance as $1/d^2$ where d is the distance between the two steps [32]. However, when trying to fit results derived from empirical potential on relaxed surfaces, it appears that for smaller d ($d \leq 6$ inter-row spacings) the behavior of $E_{\text{step}}(d)$ deviates significantly from this law [9,33–35].

An entropic interaction [36] coming from the fact that meandering steps cannot cross each other has also been taken into account also giving rise to a repulsive behavior varying as $1/d^2$ at large d . Charge transfers in the vicinity of the steps produce a dipole–dipole interaction (repulsive or attractive) varying also as $1/d^2$.

Finally oscillatory electronic interactions of the Friedel type should also be present similarly to those existing between chemisorbed atoms or defects [37,38] but they have attracted little attention, at least up to now. Such interactions have been invoked by Frohn et al. [39] to explain their STM observations on Cu(11 $\bar{1}$ n). They have also been introduced theoretically by Redfield and Zangwill [40] and discussed in a phenomenological manner by Pai et al. [2], who tried to fit their experimental distributions of terrace widths by means of Monte Carlo simulations using interacting potentials of the form:

$$U(d) = \frac{A}{d^n} + \frac{B \cos(\kappa d + \delta)}{d^m} \quad (15)$$

However their data sets are still too limited for a definitive conclusion concerning the values of the parameters of the model. Nowadays by STM imaging one can “visualize” charge density oscillations around adatoms and steps [41] that can create oscillatory interactions between these de-

fects. This was shown, in particular of Cu adatoms on Cu(111) [42] and on the vicinity of steps on Au(111)($22 \times \sqrt{3}$) [43].

Up to now there exists no precise electronic structure calculations except one preliminary attempt with a simplified TB scheme, showing that these oscillatory interactions do exist [14,15]. In Ref. [14] general trends were put forward but the role played by *sp* electrons in the total energy, which is significant in FCC transition metals, was neglected. The *spd* TB model used in the present work enables us to avoid this approximation. In Figs. 5–7 we have represented the variation of the step energy as a function of p for the five step geometries on surfaces of Rh, Pd and Cu. Three main features can be extracted from these curves: (i) the step–step interaction has a damped behavior which is most often oscillatory, (ii) the amplitude of the oscillations can be as large as some 10^{-2} eV for small values of p and remains of the order of some 10^{-3} eV when $p \geq 5$ in the studied domain of p , (iii) the shape of the oscillations is quite stable for two neighbouring elements in the periodic table (rhodium and palladium) but it is strongly dependent on the orientation of the steps. It is also quite interesting to see that in some cases the oscillations are very weak ($p(100) \times (111)$) whereas in some other cases they can be rather large ($p(100) \times (010)$). Finally in the vicinal surfaces $p(110) \times (111)$, β_{int} is always attractive within the studied range of p for the three metals.

Let us now compare our results with related works. The electronic step–step interaction energies are of the same order of magnitude as the full step–step interactions derived from experiments using an analysis of terrace width distributions which most often assumes purely repulsive interactions varying as $1/d^2$. In view of the oscillatory character of electronic interactions this last assumption is questionable. The approach of Pai et al. [2] is a first attempt to get rid of this assumption but their potential (Eq. (15)) is likely too simple. Indeed it is difficult to fit the results by an analytical expression and extrapolate an asymptotic behavior which would be interesting to compare elastic and electronic interactions. In addition the damping factor may depend on the

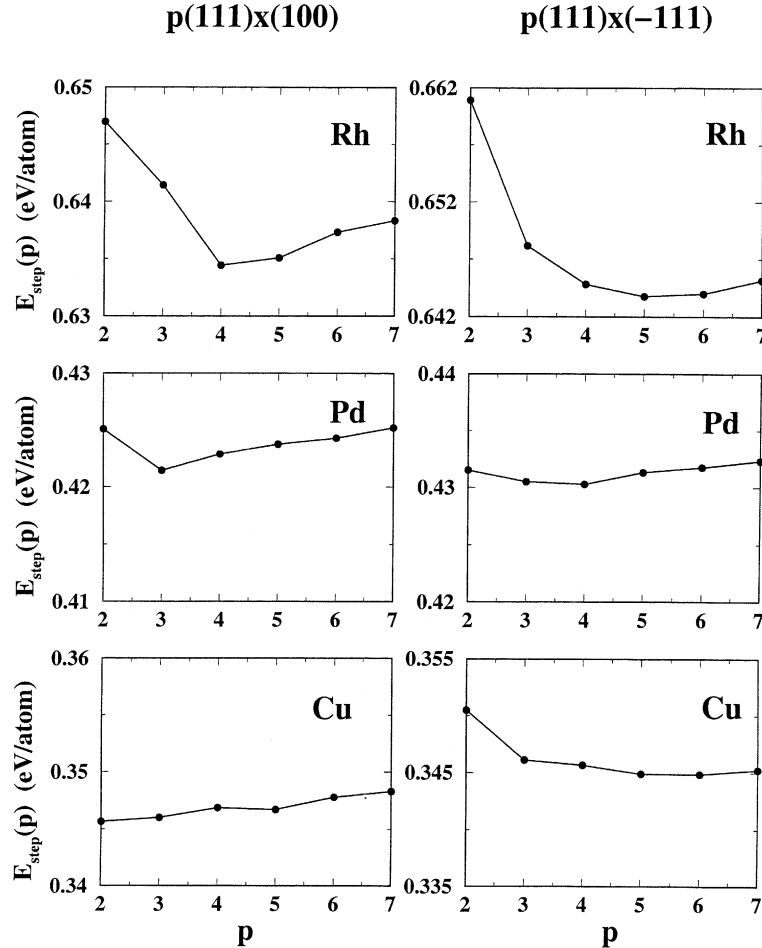


Fig. 5. The variation of the step energy (per step atom) as a function of the terrace width for the $p(111) \times (100)$ and $p(111) \times (\bar{1}11)$ vicinal surfaces of Rh, Pd and Cu.

possible existence of electronic states localized on terraces [2,40]. Note also that empirical potentials are too simple to describe properly electronic interactions and lead to monotonically decreasing repulsive interactions (for $p \geq 2$) [9].

Finally, there are very few experimental data on the domain of small terrace widths. However, an anomalous behavior of the terrace width distribution at low temperature for Cu $p(100) \times (111)$ has been observed by Frohn et al. [39]. They suggest that such a behavior may be interpreted by assuming repulsive interactions when $d \simeq 1-2$ (in units of the nearest neighbour distance) but at-

tractive (or oscillatory) ones when $d \simeq 3-5$. This is quite consistent with our results as can be seen in Fig. 6.

3.2. Kink energy

We have calculated the kink energies on steps with close-packed edges and the most close-packed terraces $((111), (100))$, i.e., the kink energies on the steps $(111) \times (100)$, $(111) \times (\bar{1}11)$ and $(100) \times (111)$. As explained above, it is presently out of reach to derive kink-kink interactions. Thus we used the geometry proposed by

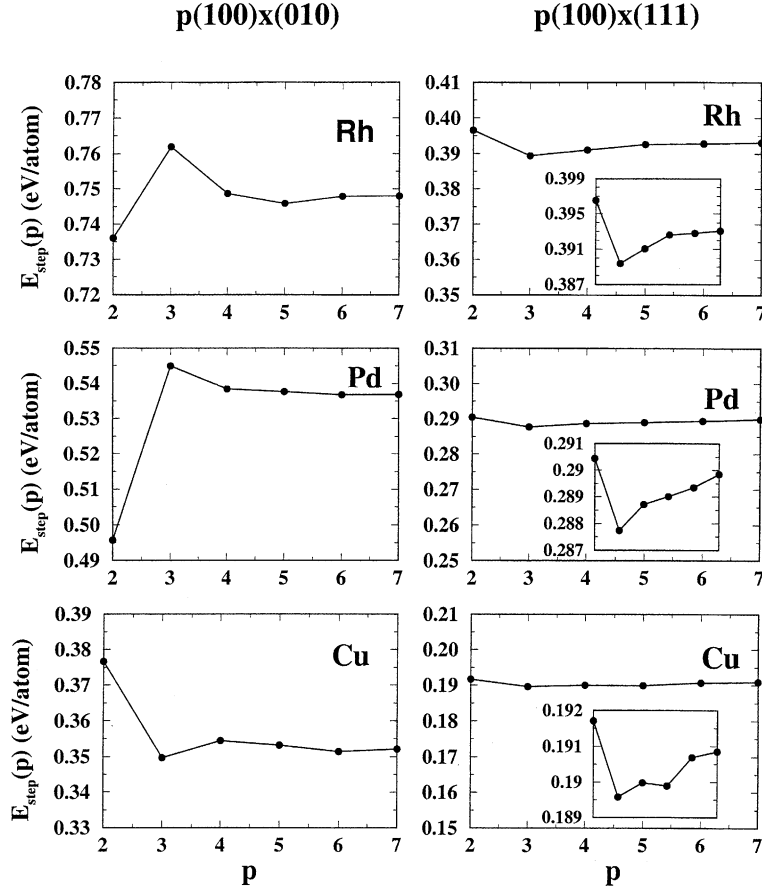


Fig. 6. The variation of the step energy (per step atom) as a function of the terrace width for the $p(100) \times (010)$ and $p(100) \times (111)$ (for which the energy scale has been enlarged in the insets to put forward clearly the sign of interactions) vicinal surfaces of Rh, Pd and Cu.

Feibelman [7] which yields kink energies to a few meV since it includes unavoidably kink–kink interactions. We have chosen the values ($s = 4$, $v = 4$, $r = 4$, $N = 7$) for the parameters defining the size of the unit cell (see Fig. 2). The number of atoms, N_{at} , in the unit cell needed to compute kink energies is thus $400 < N_{\text{at}} < 500$. Therefore, a single $\mathbf{k}_{//}$ point ($\mathbf{k}_{//} = 0$) was used. We have also checked that the numerical results are not changed by more than 0.01 eV when the parameters s , v , r and N are slightly increased or decreased. Finally, our calculations reveal that ensuring the LCN condition has a much smaller influence for Cu, in which the d band is full, than for Rh and Pd since the local charges are much larger for the latter metals than for Cu when the self-consistent potentials δV_i

are neglected. In the latter case surface energies are decreased by $\approx 15\%$ for Rh, whereas for Cu the change is only $\approx 2\%$. For this reason we have imposed the LCN condition in the calculations of kink energies for Rh and Pd, but not for Cu.

The results are given in Table 4. It is seen that the kink energy varies only slightly from one type of step to the other. In the EPP model the kink energy is the same for the three steps and equal to V_1 as long as the pair potentials are cutoff beyond third neighbours. It is indeed easily shown that in the process depicted in Fig. 2 the only bonds that have not been restored are the bonds between the kink atoms and their neighbours in the step edge. Actually, our kink energies calculated using the full TB model are always rather close to the cor-

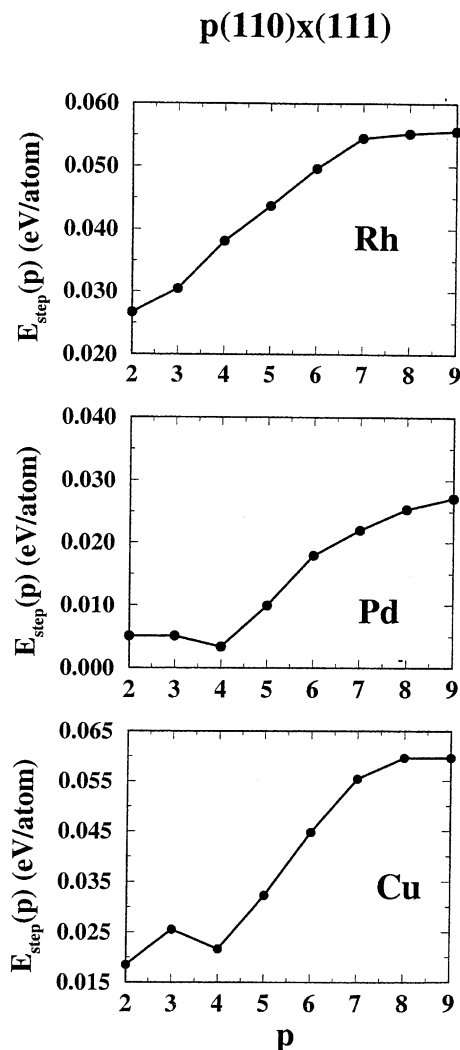


Fig. 7. The variation of the step energy (per step atom) as a function of the terrace width for the $p(110) \times (111)$ vicinal surfaces of Rh, Pd and Cu.

responding values of V_1 . The small differences can be ascribed to the different local geometries, that

come into play as soon as the interactions are not pairwise, or to different kink–kink interactions. Note that the latter effect is presumably smaller than the former in the difference between the kink energies on the two kinds of steps with (111) terraces since the kink–kink distances are the same in both cases.

Obviously, similarly to the case of step energies, the estimations based on EPP but using other surface energy data bases show a significant dispersion which is reduced when limiting the pair potentials to nearest neighbours. (see V_1^0 in Table 3).

Let us finally compare the results of our full TB model with calculations (other than with the EPP model) and experiments (Table 4). Like for steps, data are available only for Cu. For kinks on the $(100) \times (111)$ steps, our kink energy compares favourably with the EAM calculation of Liu et al. [44], and with the experimental result of Barbier et al. [4] and Giesen et al. [29]. In the case of the two types of steps with (111) terraces, we find a good agreement with experiments [29] not only for the average kink energy but also for the relative values, the kink energy on step A being slightly smaller than on step B. This effect was also found in the ab initio calculations by Feibelman [7]. However ab initio calculations predict a larger difference between the two steps and somewhat smaller kink energies.

Finally it is interesting to calculate the kink energy (per kink) in the 100% kinked step on (100) which is simply given by the difference of step energies per atom between $(100) \times (010)$ and $(100) \times (111)$. From our full TB calculations this gives: 0.354 eV (Rh), 0.247 eV (Pd) and 0.161 eV (Cu). These values are rather close to those reported in Table 4. This confirms that kink–kink interactions are very small.

Table 4

Kink energies for various steps with closed-packed edges in Rh, Pd and Cu (in eV)

(Terrace) \times (ledge)	Rh	Pd	Cu		
			This work	Other calculations	Experiments
$(111) \times (100)$	0.339	0.249	0.143	0.092 [7]	0.113 ± 0.007 [29]
$(111) \times (\bar{1}11)$	0.329	0.242	0.148	0.117 [7]	0.121 ± 0.007 [29]
$(100) \times (111)$	0.349	0.247	0.146	0.139 [44]	0.123 [4] 0.129 ± 0.009 [29]
V_1	0.332	0.238	0.166		

4. Electronic structure

Let us now present our results concerning the electronic structure of the vicinal surfaces. Three interesting quantities can be used to characterize the electronic structure: the local density of states (LDOS) $n_i(E)$ at each site i , the projected band structure $E(\mathbf{k}_{\parallel})$ and the spectral local densities of states $n_i(E, \mathbf{k}_{\parallel})$. This will be illustrated in the case of rhodium.

Some typical examples of LDOS on atomic rows of the terrace parallel to the step edge and on kink atoms are shown in Fig. 8 and compared with bulk

LDOS. As expected there is an overall narrowing of the LDOS on the less coordinated atoms and their shapes vary with the different sites. More surprisingly, the details of these LDOS are rather insensitive to the terrace width as soon as $p \geq 3$. In particular, the LDOS in the middle of the terraces tends very rapidly to the LDOS of the flat surface [17]. Note that the LDOS at the step edge is significantly enhanced compared to the bulk one in an energy range of ≈ 2.5 eV below the Fermi level. Moreover the LDOS at the Fermi level is significantly increased at the outer edge atoms compared with that of bulk atoms and slightly larger than

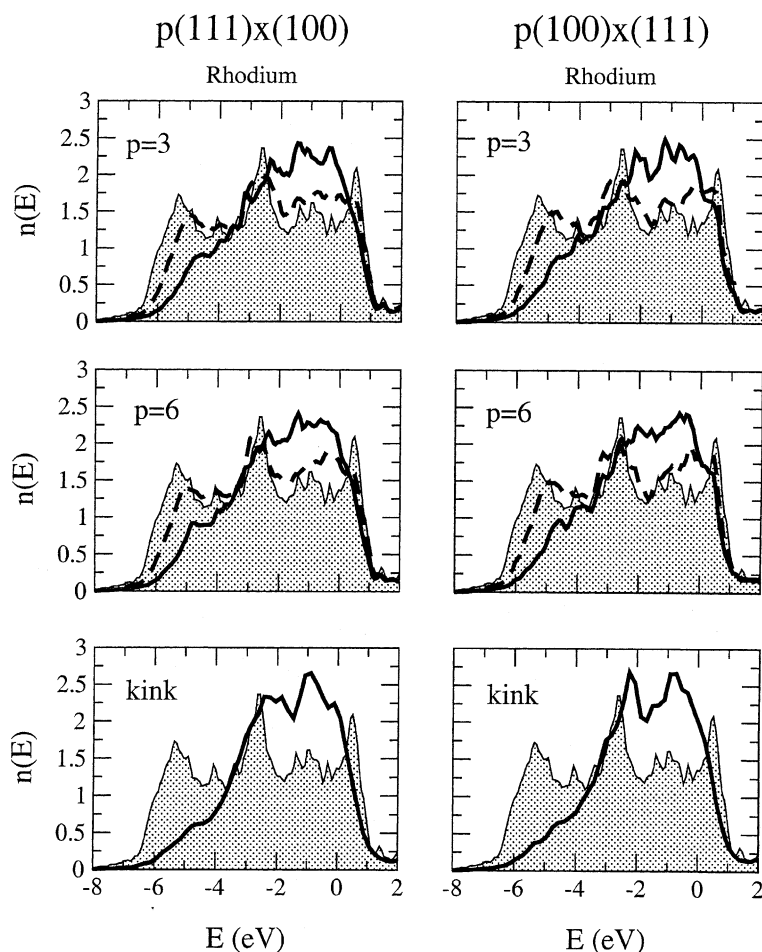


Fig. 8. The local densities of states on the outer (full lines) and inner (dashed lines) step edges and on kink sites (full lines) for the $p(111) \times (100)$ and $p(100) \times (111)$ vicinal surfaces of Rh compared to the bulk density of states (shaded). The Fermi level is the energy zero.

that of the flat surface. In a previous work [18], we showed that Rh(100) was close to the ferromagnetic instability, thus it would not be surprising that a magnetic moment appears at step edges or kinks on some vicinal surfaces of Rh.

Let us now comment on the surface projected band structure $E(\mathbf{k}_{//})$ for the $p(111) \times (100)$ surfaces. These surfaces have been chosen since the (111) surface exhibits well defined gaps and surface states [17]. Consequently it is interesting to study the evolution of these gaps and surface states with the terrace width. We show in Fig. 9 the results for $p = 3$ and 7. The most striking feature is the disappearance of almost all gaps, in particular near $\bar{\Gamma}$. Since as p increases the area of the 2D Brillouin zone decreases, the height of the surface adapted bulk Brillouin zone [31], i.e., the sampled domain of k_z increases accordingly. Therefore, for a given $\mathbf{k}_{//}$, more and more bulk states corresponding to lines with no symmetry in the 3D Brillouin zone are found. This explains the absence of gaps and of true surface states. However a number of surface resonances can be identified. In Fig. 9 states with more than 40% of the total intensity on the first p vicinal layers (i.e., on the terrace atoms) on both sides of the slab are marked as resonance states. Some of these states can be clearly associated to surface states of the (111) surface. In particular this latter surface has a surface state around 6 eV below the Fermi level which exists in a rather wide region of the 2D Brillouin zone around $\bar{\Gamma}$ and has a roughly parabolic dispersion along the $\bar{\Gamma}\bar{M}$ and $\bar{\Gamma}\bar{K}$ directions. This state becomes a resonance on the $p(111) \times (100)$ surface and can be clearly identified in the $\bar{\Gamma}\bar{X}$ direction, i.e., propagating along the steps. Its dispersion curve is still parabolic-like but, as p decreases, its energy increases due to the lateral confinement between two consecutive steps. This is also seen on the local spectral densities of states at the $\bar{\Gamma}$ point on the atomic row in the middle of the terrace (Fig. 10). In addition this figure shows the progressive appearance of gaps when p tends to infinity: when p increases the spectral LDOS becomes lower and lower in the energy domains corresponding to the (111) surface gaps. In the $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ direction which corresponds to states propagating perpendicularly to the steps, the corresponding

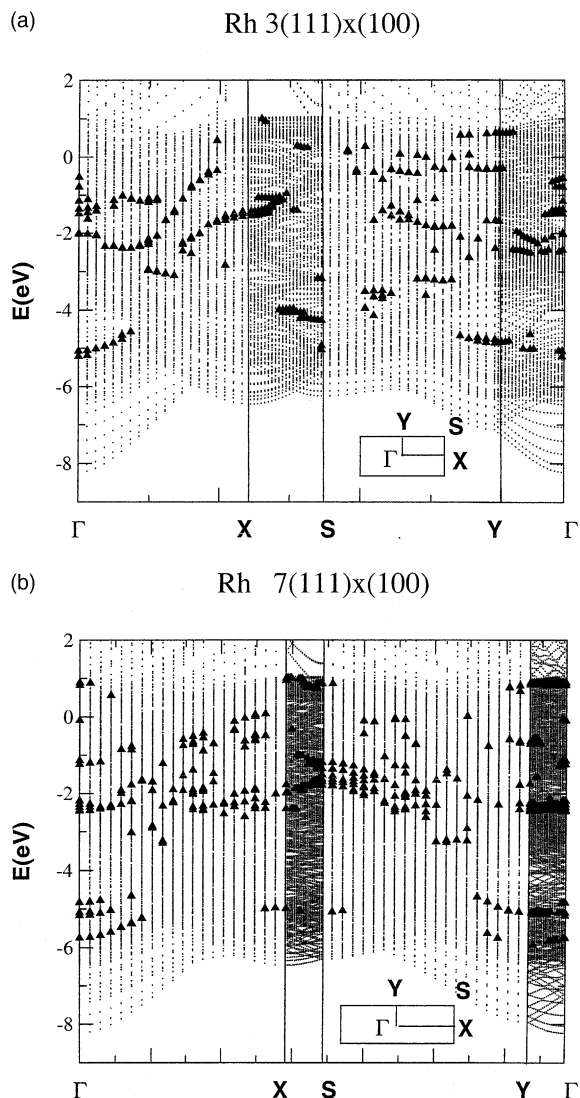


Fig. 9. The surface projected band structure of (a) Rh 3(111) \times (100)-i.e., (211)- and (b) Rh 7(111) \times (100)-i.e., (433)-vicinal surfaces along the symmetry lines of the 2D Brillouin zone shown in the inset. The Fermi level is the energy zero. The resonant states are marked as full triangles. The localization criterion is given in the main text.

surface state of the (111) surface is expected to be strongly perturbed by the periodic lattice of steps as discussed by Davis et al. [45] in the particular case of the sp surface state of Au(111). Indeed in Fig. 9 this state is not seen except at the $\bar{\Gamma}$ point for the 3(111) \times (100) surface whereas it reappears

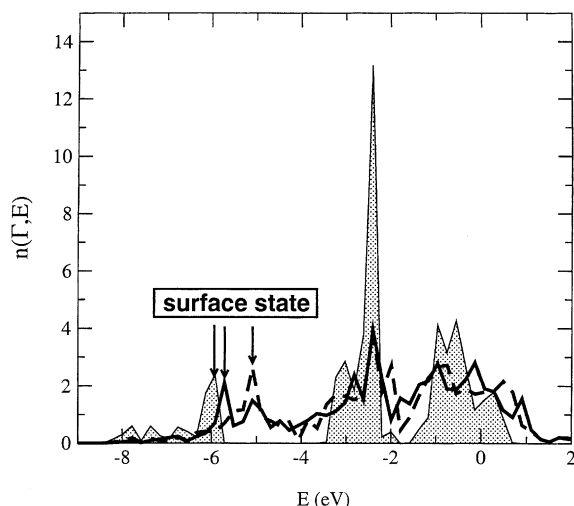


Fig. 10. The local spectral densities of states at $\bar{\Gamma}$ on the atomic row located in the middle of the terraces for the $3(111) \times (100)$ (dashed line), $7(111) \times (100)$ (full line) and (111) (shaded) surfaces of Rh. The Fermi level is the energy zero. Each level has been broadened by 0.04 eV.

for the $7(111) \times (100)$ surface but with a quite different dispersion curve.

5. Conclusion

We have used the *spd* TB method to derive the formation energy of isolated steps on Rh, Pd and Cu surfaces for various geometries. A good agreement with existing experimental data has been obtained. In particular, for the shape of adislands of Cu on Cu(100), for the relative stability of the two types of steps on the vicinals of Cu(111), and for kink energies.

In addition we have shown that, from the knowledge of the surface energies of the three low index surfaces of an FCC crystal calculated from the *spd* TB Hamiltonian, one can deduce effective pair interactions giving step and kink energies in good agreement with those derived from the diagonalization of the *spd* TB Hamiltonian for vicinal surfaces. This fully justifies the approach of Vitos et al. [13]. However in the latter method step–step interactions are disregarded, no difference can be found neither between the energies of the two

types of steps with (111) terraces nor between kink energies on steps with close-packed edges. Moreover the step and kink energies in the Vitos et al., model are sensitive to the surface energy data base.

Our study, based on the calculation of step energies on vicinal surfaces as a function of the terrace width, has enabled us to derive electronic step–step interactions for moderately wide terraces ($d \leq 20$ Å). These interactions are rapidly decaying and they may be attractive or repulsive depending on the terrace width. Moreover, in this range of widths, their order of magnitude is comparable to that of other interactions. Consequently, these interactions play a significant role in the stability of vicinal surfaces [47].

Finally, the investigation of the electronic structure suggests that, for some geometries, a magnetic moment may appear at step edges in Rh.

Acknowledgements

We are grateful to I. Galanakis for communicating his results prior to publication and to L. Barbier for stimulating discussions.

References

- [1] M. Giesen, Prog. Surf. Sci. 68 (2001) 1, and references therein.
- [2] W.W. Pai, J.S. Ozcomert, N.C. Bartelt, T.L. Einstein, J.E. Reutt-Robey, Surf. Sci. 307–309 (1994) 747.
- [3] J. Villain, D.R. Grempel, J. Lapujoulade, J. Phys. F 15 (1985) 809.
- [4] L. Barbier, L. Masson, J. Cousty, B. Salanon, Surf. Sci. 345 (1996) 197.
- [5] J.S. Nelson, P.J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 2188.
- [6] R. Stumpf, M. Scheffler, Phys. Rev. B 53 (1996) 958.
- [7] P.J. Feibelman, Phys. Rev. B 60 (1999) 11118.
- [8] P.J. Feibelman, Surf. Sci. 463 (2000) L661.
- [9] Z.T. Tian, T.S. Rahman, Phys. Rev. B 47 (1993) 9751.
- [10] R.C. Nelson, T.L. Einstein, S.V. Khare, P.J. Rous, Surf. Sci. 295 (1993) 462.
- [11] K.D. Hammonds, R.M. Lynden-Bell, Surf. Sci. 298 (1992) 437.
- [12] J.W.M. Frenken, P. Stoltze, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 3500.
- [13] L. Vitos, H.L. Skriver, J. Kollar, Surf. Sci. 425 (1999) 212.
- [14] S. Papadima, M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, Phys. Rev. B 53 (1996) 4083.

- [15] Wei Xu, J.B. Adams, T.L. Einstein, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 2910.
- [16] M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 4519.
- [17] C. Barreteau, D. Spanjaard, M.C. Desjonquères, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 9721.
- [18] C. Barreteau, R. Guirado-López, D. Spanjaard, M.C. Desjonquères, A.M. Oleś, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 7781.
- [19] P.O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 365.
- [20] S.L. Cunningham, *Phys. Rev. B* 10 (1974) 4988.
- [21] D.J. Chadi, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5747.
- [22] B. Lang, R.W. Joyner, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 30 (1972) 440.
- [23] M. Weinert, J.W. Davenport, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13709.
- [24] M. Methfessel, D. Henning, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4816.
- [25] A. Eichler, J. Hafner, J. Furthmüller, G. Kresse, *Surf. Sci.* 346 (1996) 300.
- [26] I. Galanakis, G. Bihlmayer, V. Bellini, N. Papanikolaou, R. Zeller, S. Blügel, P.H. Dederichs, *Eur. Phys. Lett.*, submitted for publication;
I. Galanakis, V. Bellini, N. Papanikolaou, R. Zeller, P.H. Dederichs, submitted to *Surf. Sci.*
- [27] D.C. Schlösser, L.K. Verheij, G. Rosenfeld, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 3843.
- [28] G.S. Icking-Konert, M. Giesen, H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 3880.
- [29] M. Giesen, C. Steimer, H. Ibach, *Surf. Sci.* 471 (2001) 80.
- [30] C. Steimer, M. Geisen, L. Verheij, H. Ibach, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 085416.
- [31] M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, in: *Concepts in Surface Physics*, second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1996, p. 44.
- [32] V.I. Marchenko, Y.A. Parshin, *Sov. Phys. JETP* 52 (1981) 129.
- [33] D. Wolf, J. Jaszczaki, *Surf. Sci.* 277 (1992) 301.
- [34] R. Najafabadi, D.J. Srolovitz, *Surf. Sci.* 317 (1994) 221.
- [35] P. Hecquet, B. Salanon, *Surf. Sci.* 366 (1996) 415.
- [36] C. Jayaprakash, C. Rottman, W.F. Saam, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 6549.
- [37] T.L. Einstein, J.R. Schrieffer, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 3629.
- [38] A. Yaniv, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 7093.
- [39] J. Frohn, M. Giesen, M. Poensgen, J.F. Wolf, H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 3543.
- [40] A.C. Redfield, A. Zangwill, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4289.
- [41] N. Knorr, H. Brune, M. Eppe, A. Hirstein, M.A. Schneider, K. Kern, submitted for publication.
- [42] J. Repp, F. Moresco, G. Meyer, K.H. Rieder, P. Hyldgaard, M. Persson, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 2981.
- [43] Y. Hasegawa, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 1071.
- [44] C.L. Liu, J.B. Adams, *Surf. Sci.* 294 (1993) 211.
- [45] L.C. Davis, M.P. Everson, R.C. Jaklevic, W. Shen, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 3821.
- [46] F. Raouafi, C. Barreteau, M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, *Surf. Sci.* 482–485 (2001) 1413.
- [47] M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, C. Barreteau, F. Raouafi, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 056104.

Article **P10**

*Stability of vicinal metal surfaces : from semi-empirical potentials to
electronic structure calculations*

Stability of vicinal metal surfaces: From semi-empirical potentials to electronic structure calculations

F. Raouafi,¹ C. Barreteau,¹ D. Spanjaard,² and M. C. Desjonquères¹¹DSM/DRECAM/SPCSI, CEA Saclay F-91 191 Gif sur Yvette, France²Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Sud, F-91 405 Orsay, France

(Received 27 March 2002; published 19 July 2002)

The stability of metal vicinal surfaces with respect to faceting is investigated using pair potentials, semi-empirical potentials, and tight-binding electronic structure calculations for several domains of orientations. It is proven that pair potentials are not precise enough to determine the stability of these surfaces. The answer obtained with semi-empirical potentials is shown to be quite sensitive to the cutoff distance chosen for the interactions and may be too schematic. The results derived from electronic structure calculations open up the possibility of a larger diversity of behaviors due to the existence of electronic step-step interactions. Finally it is shown that the effects of temperature are quite small, at least up to room temperature.

DOI: 10.1103/PhysRevB.66.045410

PACS number(s): 68.35.Md, 65.40.Gr, 68.35.Ja, 68.35.Rh

I. INTRODUCTION

A vicinal surface is a surface of high Miller indices and exhibits a periodic succession of terraces and steps of mono-atomic height. The study of these surfaces is presently the subject of intensive investigations since they may provide an appropriate substrate for growing nanostructures.^{1,2} However, these surfaces are not always stable. Indeed, it might be energetically favorable for the system to increase its total area in order to expose to vacuum facets with low Miller indices with smaller surface energies per unit area. These faceted surfaces may also be interesting to elaborate nanostructures since atoms deposited on these surfaces will preferentially occupy sites in the inner edges in order to maximize their coordination. This may lead to a periodic lattice of nanowires with magnetic and transport properties of high technological interest.

Up to now, in spite of the large number of experiments carried out on these surfaces,^{3–7} very few theoretical works based on an atomistic description have been devoted to this problem. The faceting condition implies the calculation of the surface energy for any surface orientation. There exist several ways of computing these energies. The most simple of them use potentials ranging from the crudest empirical pair potentials to semi-empirical ones⁸ including an N -body contribution. In the latter case the analytical expression of the semi-empirical potentials attempts to mimic the results of more accurate methods based on the calculation of the electronic structure such as the tight-binding approximation or first-principle methods based on the density-functional theory. The latter two methods, in which the electronic structure is explicitly calculated, can also be used. However, in view of the large size of the unit cells of vicinal surfaces with wide terraces, systematic calculations can be carried out only within the tight-binding method.^{9,10}

The aim of this paper is to discuss the implications of these different approaches on the stability of vicinal surfaces relative to faceting. Preliminary results of this work have already been presented in Ref. 11 concerning the faceting of the vicinal surfaces found between the (100) and (111)

planes into (100)/(111) facets. In the present study we examine the problem in more detail and consider different domains of orientations.

The paper is organized as follows. In Sec. II the faceting condition is established and the geometry of the vicinal surfaces involved in these domains is explained. In Sec. III the stability of these vicinal surfaces is analyzed using different (semi)-empirical potentials. Analytical results are first derived for a rigid lattice and an application to vicinal surfaces of copper, including surface relaxation, is presented using a semi-empirical potential of the tight-binding type¹² with a particular emphasis on the importance of the cutoff radius chosen for atomic interactions. The results of electronic structure calculations based on the tight-binding approximation using a s, p, d orbital basis set on a rigid lattice are then discussed in Sec. IV for rhodium, palladium, and copper. The effects of temperature are studied in Sec. V for copper. Finally conclusions are drawn in Sec. VI.

II. FACETING CONDITION OF AN INFINITE SURFACE

Let us consider two low index surfaces Σ_1 and Σ_2 with normals \mathbf{n}_1 and \mathbf{n}_2 , respectively, which intersect along a given row of atoms and the set of vicinal surfaces with equidistant step edges which is spanned when Σ_1 is rotated around the common atomic row towards Σ_2 . Let us take Σ_1 as the origin of angles and denote θ_2 the angle $(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$. During this rotation the surfaces vicinal to Σ_1 are first found and the number of atomic rows p_1 (including the inner edge) on one terrace decreases from ∞ to 2 (angle θ_c). The surface corresponding to θ_c can also be regarded as a vicinal of Σ_2 with $p_2=2$. Then for $\theta_c \leq \theta < \theta_2$ the surfaces vicinal to Σ_2 are scanned with increasing terrace widths ($p_2 \geq 2$). An area S of any of these high index surfaces will transform into facets of normal \mathbf{n}_1 (area S_1) and normal \mathbf{n}_2 (area S_2) while keeping its average orientation when (Fig. 1)

$$\gamma S > \gamma_1 S_1 + \gamma_2 S_2 \quad (1)$$

(γ, γ_1 and γ_2 being the surface energies per unit area of the high index, Σ_1 and Σ_2 surfaces, respectively) with the constraints

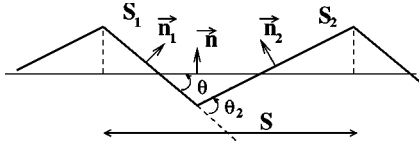


FIG. 1. Faceting.

$$S = S_1 \cos \theta + S_2 \cos(\theta_2 - \theta), \quad (2)$$

$$S_1 \sin \theta = S_2 \sin(\theta_2 - \theta). \quad (3)$$

It is easily shown that the faceting condition can be written

$$f(\eta) > (1 - \eta/\eta_2)f(0) + (\eta/\eta_2)f(\eta_2) \quad (4)$$

with $\eta = \tan \theta$ and $f(\eta) = \gamma(\theta)/\cos \theta$. This condition is equivalent to the Herring¹³ construction (see Appendix A).

This condition has a simple geometrical interpretation: the point $(\eta, f(\eta))$ must be above the straight line D joining the points $(0, f(0))$ and $(\eta_2, f(\eta_2))$ or, equivalently, the sign of the deviation $\Delta f(\eta)$ from this straight line determines the stability [$\Delta f(\eta) < 0$] or the instability [$\Delta f(\eta) > 0$] of the vicinal surface. It can be easily shown (see Appendix B) that

$$\begin{aligned} \Delta f(\mathbf{n}) \\ = [E_S(\mathbf{n}) - (p_1 - 1)E_S(\mathbf{n}_1) - (p_2 - 1)E_S(\mathbf{n}_2)]/A_0(\mathbf{n}), \end{aligned} \quad (5)$$

where $A_0(\mathbf{n})$ is the projected area of the surface unit cell A of the vicinal surface of orientation \mathbf{n} on Σ_1 . This formula applies as well in the domain $0 \leq \theta \leq \theta_c$ with $p_2 = 2$, as when $\theta_c \leq \theta \leq \theta_2$ with $p_1 = 2$. $E_S(\mathbf{n})$ is the surface energy (per atom) of the surface normal to \mathbf{n} . It is interesting to note that the condition of instability of the surface corresponding to η_c (normal \mathbf{n}_c) is simply

$$E_S(\mathbf{n}_c) > E_S(\mathbf{n}_1) + E_S(\mathbf{n}_2); \quad (6)$$

we will see below that in many cases the sign of $\Delta f(\eta_c)$ determines the stability for the whole range $[0, \eta_2]$. It is clear that the sign of Δf is independent of the origin of angles, i.e., if Σ_1 is referred by the angle θ_1 , since it is given by the sign of the expression between the square brackets in Eq. (5) which will be denoted as $\Delta E(p_1, p_2)$ in the following.

Let us denote A_1 (A_2) the area of the unit cell of Σ_1 (Σ_2). It is straightforward to show that

$$\begin{cases} \Delta f(\eta) = \frac{\Delta E(p_1, 2)}{A_2 \sin \theta_2} \eta, & 0 \leq \eta \leq \eta_c, \\ \Delta f(\eta) = \frac{\Delta E(2, p_2)}{A_1} (1 - \eta/\eta_2), & \eta_c \leq \eta \leq \eta_2. \end{cases} \quad (7)$$

The expression for ΔE can be transformed using the formula given by Vitos *et al.*¹⁴ for the step energy, i.e.,

$$E_{step}(\mathbf{n}_i, p_i) = E_S(\mathbf{n}_i, p_i) - (p_i - 1 + f_i)E_S(\mathbf{n}_i), \quad (8)$$

where $E_{step}(\mathbf{n}_i, p_i)$ is the step energy (per step atom) in the vicinal surface the terraces of which are normal to \mathbf{n}_i and

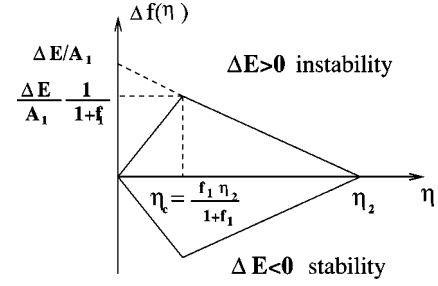


FIG. 2. Behavior of $\Delta f(\eta)$ when there are no interactions between steps. η_c corresponds to $p_1 = p_2 = 2$.

have p_i atomic rows. $E_S(\mathbf{n}_i, p_i)$ is the surface energy per atom of this vicinal surface which was equivalently denoted as $E_S(\mathbf{n})$ in Eq. (5). Finally f_i is a geometrical factor which is equal to the ratio of the area, projected on the terrace, of the unit cell of the ledge to the area of the unit cell of the terrace [$f_1 = A_2 \cos(\theta_2)/A_1$, $f_2 = A_1 \cos(\theta_2)/A_2$]. Substituting for $E_S(\mathbf{n}_i, p_i)$ from Eq. (8) into $\Delta E(p_1, 2)$, for instance, yields

$$\Delta E(p_1, 2) = E_{step}(\mathbf{n}_1, p_1) - E_S(\mathbf{n}_2) + f_1 E_S(\mathbf{n}_1); \quad (9)$$

a similar equation can be written for $\Delta E(2, p_2)$ by interchanging the indices 1 and 2 in the right-hand side of Eq. (9). Note that, due to the continuity of $\Delta f(\eta)$ at η_c ($p_1 = p_2 = 2$), the following relation holds:

$$\begin{aligned} E_{step}(\mathbf{n}_1, 2) - E_{step}(\mathbf{n}_2, 2) \\ = (1 + f_2)E_S(\mathbf{n}_2) - (1 + f_1)E_S(\mathbf{n}_1). \end{aligned} \quad (10)$$

If we note that when, in a first approach, we assume that the contribution of the ledge to the surface energy of the vicinal surface can be approximated by the corresponding macroscopic surface energy, then ΔE vanishes. Thus ΔE is a measure of the deviation to this approximation. Rigorously, ΔE does not vanish and is a function of η since $E_{step}(\mathbf{n}_i, p_i)$ depends on p_i due to step-step interactions.

When these interactions are neglected $\Delta E(p_1, 2)$ and $\Delta E(2, p_2)$ are equal to the same constant ΔE since they must be equal for $\eta = \eta_c$. When ΔE is not vanishing $\Delta f(\eta)$ has a triangular shape [see Eq. (7)] and both quantities have the same sign (see Fig. 2). In the particular case $\Delta E = 0$, any vicinal surface between Σ_1 and Σ_2 has the same energy as the corresponding faceted surface.

Actually, this simple picture is modified by the interactions between steps even at 0 K. When neglecting relaxation, steps start to interact when the range of the potential is large enough. Then the two straight lines of Fig. 2 transform into as many segments (with discontinuities of slope) as there are different step energies when p increases. In addition, in calculations based on the determination of the electronic structure, long-range oscillatory interactions are present.^{9,10} Finally, atomic relaxation introduces step-step repulsive interactions which tends to lower $\Delta f(\eta)$ and to give it a positive curvature in both domains ($0 \leq \eta \leq \eta_c$, $\eta_c \leq \eta \leq \eta_2$). In the next sections the stability of vicinal surfaces is analyzed using different methods giving the total energy

ranging from pair potentials, semi-empirical potentials including an N -body contribution, and, finally, electronic structure calculations. Then we will study the effects of temperature.

Let us finally remark that the curvature of $f(\eta)$ has the same sign as $\gamma(\theta) + d^2\gamma/d\theta^2$ since

$$\frac{d^2f}{d\eta^2} = \frac{d^2[\gamma(\theta)/\cos\theta]}{(d\tan\theta)^2} = \cos^3\theta[\gamma(\theta) + d^2\gamma/d\theta^2] \quad (11)$$

with $0 \leq \theta < \pi/2$. It is well known that when $\gamma(\theta) + d^2\gamma/d\theta^2 \leq 0$, the surface orientation θ is unstable and will minimize its energy by developing facets. Therefore in the domain of η where $d^2f/d\eta^2$ is negative, the corresponding surfaces are unstable. Otherwise they are stable or metastable.¹⁵

III. STABILITY OF VICINAL SURFACES AT 0 K FROM SEMI-EMPIRICAL POTENTIALS

Empirical potentials belonging to a very large class can be written as a sum of contributions E_i of each atom i (the origin of energy being the energy of a free atom so that $E_i < 0$) depending on its environment of neighbors j at the interatomic distance R_{ij} , i.e.,

$$E = \sum_i E_i = \sum_i \left[\sum_{j \neq i} V(R_{ij}) + F \left(\sum_{j \neq i} g(R_{ij}) \right) \right]. \quad (12)$$

E is the total energy of the system at 0 K neglecting the zero-point vibrational energy. In the following we set $\rho_i = \sum_{j \neq i} g(R_{ij})$. The first term of Eq. (12) is thus pairwise while the second one (in which g is a positive function) has an N -body character. The functions V and g are usually cutoff smoothly around a given radius R_c . This class of potentials includes pair potentials [$F(\rho_i) = 0$], potentials based on effective medium theory (EMT),^{16,17} embedded atom model (EAM),¹⁸ and glue model,¹⁹ and potentials derived from the tight-binding approximation in the second moment approach [$F(\rho_i) \propto \sqrt{\rho_i}$],²⁰⁻²³ or fitted to calculations including higher-order moments [$F(\rho_i) \propto \rho_i^{2/3}$].^{12,24} Note that in potentials of the tight-binding type, the N -body part is strictly attractive while the pairwise part is strictly repulsive.

We first fix the interatomic distances to their bulk equilibrium values, i.e., atomic relaxation effects are ignored. With this assumption $\sum_{j \neq i} V(R_{ij})$ and $\sum_{j \neq i} g(R_{ij})$ are linear combinations of the number of neighbors Z_N^i of atom i in the N th coordination sphere of radius R_N ($R_N < R_c$) and $E_i = E(Z_1^i \cdot \dots \cdot Z_N^i \cdot \dots)$. It is usual to take R_1 as the reference distance and set $g(R_1) = 1$.

To proceed further we must specify the set of vicinal surfaces we want to study. We limit ourselves to fcc crystals and consider here two domains (Fig. 3). The first domain is defined by $\mathbf{n}_1 = (1,0,0)$ and $\mathbf{n}_2 = (1,1,1)$. In this domain, when $0 < \eta \leq \eta_c$ ($\eta_c = \sqrt{2}/3$) the crystallographic planes $(2p-1,1,1)$ are spanned and correspond to the $p(100) \times (111)$ surfaces in Somorjai notations²⁵ and when $\eta_c \leq \eta < \eta_2$ ($\eta_2 = \sqrt{2}$) the crystallographic planes are $(p+1, p-1, p-1)$ and

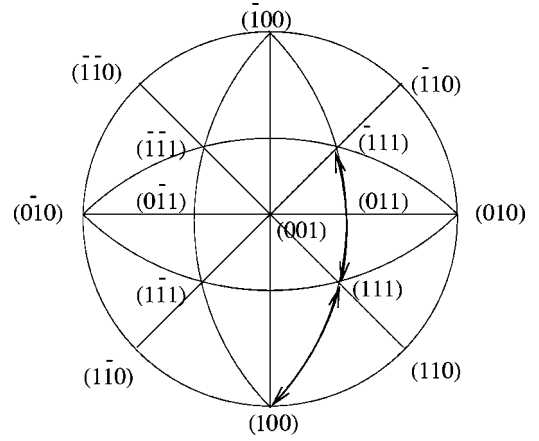


FIG. 3. Stereographic projection of the two ranges of orientations studied (heavy lines).

the corresponding vicinal surfaces are $p(111) \times (100)$. Note that for $\eta = \eta_c$ the Miller indices of the surface are (311) .

The second domain that we will study is the domain of vicinals between $(\bar{1}11)$ and (111) , i.e., $p(\bar{1}11) \times (111)$ [with Miller indices $(2-p, p, p)$] and $p(111) \times (\bar{1}11)$ [with Miller indices $(p-2, p, p)$]. The surface corresponding to η_c ($p = 2$) is (011) . This domain being symmetrical with respect to the (011) surface we take the origin of angles at this surface, i.e., $\eta_c = 0$, thus $\eta \in [-\eta_2, \eta_2]$ with $\eta_2 = \sqrt{2}/2$. This range is interesting since, in particular, it will give information on the possibility of faceting of the (011) surface into $(\bar{1}11)$ and (111) facets. Indeed the missing row reconstruction which is observed at the (011) surface of some fcc transition metals²⁶ can be viewed as a “microscopic” faceting of this type. Let us consider in more detail the interval $[0, \eta_2]$: the surfaces that are first spanned are the $p(011) \times (111)$ vicinal surfaces [with Miller indices $(1, 2p-1, 2p-1)$] until $p = 2$, i.e., the (133) surface [$\eta_c = \sqrt{2}/6$]. Then the surfaces between (133) and (111) are $p(111) \times (011)$ or $(p-1, p+1, p+1)$ which have the same geometry as the $(p+1)(111) \times (\bar{1}11)$ surface since the choice of the ledge is somewhat arbitrary (note that the number of rows being increased by 1 in the last case, the corresponding geometrical factor f should be decreased by 1). Thus the study of $\Delta f(\eta)$ between 0 and η_2 will give the stability of these vicinal surfaces with respect to faceting into (011) and (111) facets.

The geometry of the studied surfaces being now defined, it is easy to determine the coordination numbers $Z_1^i, Z_2^i, \dots \cdot Z_N^i \cdot \dots$ for the successive atomic layers i of any surface. The values of f and these coordination numbers are given in Tables I–V for each surface up to $N = 5$ since interactions are very rapidly screened in metals. The last atomic layer of each surface refers to the first layer which has the same first five coordination numbers as a bulk atom. In the next two subsections we first discuss the case of pair potentials and then the influence of the contribution of an N -body term. In all cases, assuming a rigid lattice, we will determine the largest range R_{max} of the potential for which the step energies remain a constant for $p \geq 2$ for both types of steps involved in the considered domain. Then we limit ourselves to ranges

TABLE I. Coordination numbers Z_N in the N th coordination sphere of atoms belonging to successive atomic layers for the (111), (100), and (011) fcc surfaces up to the first layer in which atoms have the same first five coordination numbers as a bulk atom. $n^{N(\infty)}$ is the total number of N th neighbors (per surface atom) suppressed by the surface.

(111) surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	9	3	15	9	12
2	12	6	21	9	18
3	12	6	24	12	24
$n^{N(\infty)}$	3	3	12	6	18
(100) surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	8	5	12	8	16
2	12	5	20	8	20
3	12	6	24	12	20
4	12	6	24	12	24
$n^{N(\infty)}$	4	2	16	8	16
(011) surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	7	4	14	7	12
2	11	4	18	7	16
3	12	6	20	11	18
4	12	6	24	11	22
5	12	6	24	12	24
$n^{N(\infty)}$	6	4	20	12	28

$R_c \leq R_{max}$ in which case $\Delta f(\eta)$ has a triangular shape and examine its sign given by ΔE (Fig. 2). We will end by a numerical study of Cu vicinal surfaces using a potential of the tight-binding type, discussing the influence of relaxation and of the position of the cutoff R_c .

A. Pair potentials

These potentials are the simplest ones which have been used in the past. We will limit ourselves to the study of unrelaxed surfaces since it is well known that they most often lead to an outward relaxation instead of the inward one generally observed at metal surfaces. However, such pair interactions V_N between an atom and one of its neighbors in the N th coordination shell have been used on a rigid lattice by Vitos *et al.*¹⁴ in order to estimate step energies in transition and noble metals and study the stability of the fcc(011) surfaces.²⁷ From Eq. (8) it is seen that

$$E_{step}(p) = \sum_{R_N < R_c} n_{step}^N(p) V_N \quad (13)$$

with

$$n_{step}^N(p) = n_{vici}^N(p) - (p - 1 + f) n^{N(\infty)}, \quad (14)$$

where $n_{vici}^N(p)$ and $n^{N(\infty)}$ are, respectively, the total number of neighbors in the N th coordination shell suppressed by the vicinal surface with p atomic rows on the terraces and by the

TABLE II. Same caption as Table I for the $p(100) \times (111)$ or $(2p - 1, 1, 1)$ vicinal surfaces ($f = 1/2$). n_{vici}^N is the total number of N th neighbors (per surface atom) suppressed by the surface. The values of n_{step}^N which determine the step energies in the pair potential model of Vitos *et al.* (Ref. 14) are also given.

$p = 2$, (311) surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	7	3	14	7	14
2	10	5	16	7	16
3	12	5	19	10	18
4	12	6	23	10	20
5	12	6	24	12	22
6	12	6	24	12	24
n_{vici}^N	7	5	24	14	30
n_{step}^N	1	2	0	2	6
$p = 3$, (511) surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	7	3	12	7	12
2	8	5	14	7	16
3	10	5	16	8	18
4	12	5	18	8	18
5	12	5	21	10	20
6	12	6	23	10	20
7	12	6	24	12	20
8	12	6	24	12	22
9	12	6	24	12	24
n_{vici}^N	11	7	40	22	46
n_{step}^N	1	2	0	2	6
$p = 4$, (711) surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	7	3	12	7	12
2	8	5	12	7	14
3	8	5	14	8	18
4	10	5	16	8	18
5	12	5	18	8	18
6	12	5	20	8	20
7	12	5	21	10	20
8	12	6	23	10	20
9	12	6	24	12	20
10	12	6	24	12	20
11	12	6	24	12	22
12	12	6	24	12	24
n_{vici}^N	15	9	56	30	62
n_{step}^N	1	2	0	2	6

flat surface parallel to the terrace. In Eq. (13) the sign of V_N is defined in such a way that the energy of a bulk atom is written $E_{bulk} = -\sum_{R_N < R_c} Z_N^b V_N$ where Z_N^b is the number of N th neighbors for a bulk atom and the surface energy is $E_S = \sum_{R_N < R_c} n_S^N V_N$ where n_S^N is the total number of N th neighbors (per surface atom) suppressed by the surface.

There are no interactions between steps as long as $n_{step}^N(p)$ does not depend on p ($p \geq 2$). We will see in the following that this condition is fulfilled only when R_c is

TABLE III. Same caption as Table II for the $p(111) \times (100)$ or $(p+1, p-1, p-1)$ vicinal surfaces ($f=2/3$). For $p=2$, see the (311) surface in Table II but n_{step}^N should be replaced by (2, 0, 4, 4, 0).

$p=3, (211)$ surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	7	3	12	7	12
2	9	3	16	7	14
3	10	5	17	9	16
4	12	5	19	9	16
5	12	6	21	10	18
6	12	6	23	10	22
7	12	6	24	12	22
8	12	6	24	12	24
n_{vici}^N	10	8	36	20	48
n_{step}^N	2	0	4	4	0

$p=4, (533)$ surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	7	3	12	7	12
2	9	3	14	7	12
3	9	3	17	9	14
4	10	5	17	9	16
5	12	5	19	9	16
6	12	6	21	9	16
7	12	6	21	10	20
8	12	6	23	10	22
9	12	6	24	12	22
10	12	6	24	12	24
n_{vici}^N	13	11	48	26	66
n_{step}^N	2	0	4	4	0

small enough. Then, $\Delta f(\eta)$ is linear in both domains $[0, \eta_c]$ and $[\eta_c, \eta_2]$. However, depending on the range of the potential, either these two straight lines join at η_c with a discontinuity of slope, or $\Delta f(\eta)=0$ when $\eta \in [0, \eta_2]$. In the former case, the sign of $\Delta f(\eta_c)$ is sufficient to know whether the vicinal surfaces are stable or not.

I. $p(100) \times (111)$ - $p(111) \times (100)$ domain

From Tables II and III it is seen that $E_{step}^{p(100) \times (111)}$ and $E_{step}^{p(111) \times (100)}$ are independent of p when the pair interactions do not reach the sixth neighbors (actually they begin to depend on p when the pair interactions reach the seventh and sixth neighbors, respectively). Let us thus assume that the pair interactions are cut beyond the fifth neighbors and determine the sign of ΔE from Eq. (5) and Tables I and II. We find

$$\Delta E = E_S(311) - E_S(100) - E_S(111) = -4(V_3 + V_5). \quad (15)$$

As a conclusion, if the range of the pair potential is limited to the first and second neighbors $\Delta E=0$, so that the energy of any vicinal surface is equal to the energy of the faceted (100)/(111) surface. If the range is extended to fifth

TABLE IV. Same caption as Table II for the $p(111) \times (\bar{1}11)$ or $(p-2, p, p)$ vicinal surfaces ($f=1/3$). The same table can be used for $(p-1)(111) \times (011)$ ($f=4/3$) (see the main text).

$p=2, (011)$ surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	7	4	14	7	12
2	11	4	18	7	16
3	12	6	20	11	18
4	12	6	24	11	22
5	12	6	24	12	24
n_{vici}^N	6	4	20	12	28
n_{step}^N	2	0	4	4	4

$p=3, (133)$ surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	7	3	12	7	14
2	9	4	16	7	14
3	11	4	19	9	14
4	12	6	19	9	18
5	12	6	22	11	20
6	12	6	24	11	22
7	12	6	24	12	24
n_{vici}^N	9	7	32	18	42
n_{step}^N	2	0	4	4	0

$p=4, (122)$ surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	7	3	12	7	12
2	9	3	14	7	14
3	9	4	17	9	14
4	11	4	19	9	14
5	12	6	19	9	16
6	12	6	21	9	20
7	12	6	22	11	20
8	12	6	24	11	22
9	12	6	24	12	24
n_{vici}^N	12	10	44	24	60
n_{step}^N	2	0	4	4	0

$p=5, (355)$ surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	7	3	12	7	12
2	9	3	14	7	12
3	9	3	15	9	14
4	9	4	17	9	14
5	11	4	19	9	14
6	12	6	19	9	16
7	12	6	21	9	18
8	12	6	21	9	20
9	12	6	22	11	20
10	12	6	24	11	22
11	12	6	24	12	24
n_{vici}^N	15	13	56	30	78
n_{step}^N	2	0	4	4	0

TABLE V. Same caption as Table II for the $p(011)\times(111)$ or $(1,2p-1,2p-1)$ vicinal surfaces ($f=1/2$). For $p=2$, see Table IV for the (133) surface, but n_{step}^N should be replaced by $(0,1,2,0,0)$.

$p=3, (155)$ surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	7	3	12	7	12
2	7	4	14	7	14
3	9	4	16	7	14
4	11	4	18	7	14
5	11	4	19	9	16
6	12	6	19	9	18
7	12	6	20	11	18
8	12	6	22	11	20
9	12	6	24	11	22
10	12	6	24	11	22
11	12	6	24	12	24
n_{vici}^N	15	11	52	30	70
n_{step}^N	0	1	2	0	0

$p=4, (177)$ surface					
Layer	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	7	3	12	7	12
2	7	4	14	7	12
3	7	4	14	7	14
4	9	4	16	7	14
5	11	4	18	7	14
6	11	4	18	7	16
7	11	4	19	9	16
8	12	6	19	9	18
9	12	6	20	11	18
10	12	6	20	11	18
11	12	6	22	11	20
12	12	6	24	11	22
13	12	6	24	11	22
14	12	6	24	11	22
15	12	6	24	12	24
n_{vici}^N	21	15	72	42	98
n_{step}^N	0	1	2	0	0

neighbors the surface is stable if $V_3+V_5<0$ and unstable otherwise. Then $\Delta f(\eta)$ behaves as shown in Fig. 2. If we look at the numerical values of V_3 given by Vitos *et al.*¹⁴ when $R_3<R_c<R_4$, the only element for which V_3 is negative is Au, but it is well known that Au(100) and Au(111) reconstruct and thus the present analysis, which assumes unreconstructed flat surfaces, cannot be applied.

2. $p(\bar{1}11)\times(111)$ - $p(111)\times(\bar{1}11)$ domain

In this domain, as already stated, we choose θ_c as the origin of angles ($\eta_c=0$) and $\eta\in[-\eta_2,\eta_2]$ with $\eta_2=\sqrt{2}/2$. In these conditions D is the horizontal line at ordinate $f(\eta_2)=\gamma(111)/\cos\theta_2$. The corresponding steps do not interact as long as $R_c<R_5$ (see Table IV). Then $\Delta f(\eta)$ has a triangular shape and the position of its apex relative to the η axis determines the stability of the vicinal surfaces. From Eq. (6) they are unstable when

$$\Delta E=E_S(011)-2E_S(111)>0, \quad (16)$$

i.e., when $V_2+2V_3<0$ and stable otherwise. Note that in the former case, the step energy (V_2+2V_3) of the $p(011)\times(111)$ is negative and the (011) surface is less stable than the missing row reconstructed (011)(2 \times 1) surface.^{10,14} All these findings are consistent with an instability of the (011) surface when $V_2+2V_3<0$. The latter condition is not fulfilled for the fcc elements of the 3d and 4d transition-metal series when using the pair interactions given by Vitos *et al.*, in accordance with the stability of the (011) surface of these elements. For Pt and Au, V_2+2V_3 is negative and this would be consistent with the missing row reconstruction occurring for both elements. However, we must note that the condition (16) is not really applicable for Au(111) since this surface is reconstructed. The case of Ir(011) is still under debate since V_2+2V_3 is positive according to Ref. 14 and very close to 0 from Ref. 27.

3. $p(011)\times(111)$ - $p(111)\times(011)$ domain

This domain is defined by $\eta\in[0,\sqrt{2}/2]$. The surface $p=2$ corresponding to $\eta_c=\sqrt{2}/6$ is the (133) crystallographic plane. From Tables IV and V we see that, when $R_c<R_6$ at least, the step energies $E_{step}^{p(011)\times(111)}$ and $E_{step}^{p(111)\times(011)}$ are independent of p (actually, steps begin to interact when $R_c>R_{12}$ for the first ones, and $R_c>R_8$ for the second ones!²⁸). From Eq. (6) these vicinal surfaces are unstable with respect to faceting into (011)-(111) facets when

$$E_S(133)>E_S(011)+E_S(111). \quad (17)$$

This inequality is fulfilled when $V_5<0$ if $R_c<R_6$. As a consequence when $R_c<R_5$, all vicinal surfaces in this domain are degenerate with the faceted ones. If $R_c<R_6$ and $V_5\neq 0$, $\Delta f(\eta)$ has the triangular shapes shown in Fig. 2 with $\Delta E>0$ ($V_5<0$) and $\Delta E<0$ ($V_5>0$).

Let us now summarize our results. We have found that the faceted surface is nondegenerate with the vicinal one when the pair potential includes third neighbors for the (100)-(111) domain, second neighbors for the $(\bar{1}11)$ -(111) domain, and fifth neighbors for the (011)-(111) domain. However, we have shown in a recent work¹⁰ that pair potentials derived from *ab initio* calculations of surface energies are very dependent of the used data base, in particular even the sign of V_2 is uncertain. Thus the use of pair potentials to study the faceting of metal surfaces is questionable.

B. N -body semi-empirical potentials

Let us now examine the case of semi-empirical potentials including an N -body contribution. We will first neglect atomic relaxation and derive general trends for potentials of type (12). Then we will present examples of the use of such a semi-empirical potential in the case of Cu vicinal surfaces without and with relaxation.

1. Case of rigid lattices

Here the interatomic distances are fixed to their bulk equilibrium values and, as stated above, the energy of an atom i

is completely determined by its coordination numbers up to the cutoff radius, i.e., $E_i = E(Z_1^i, \dots, Z_N^i)$.

(a) $p(100) \times (111)$ - $p(111) \times (100)$ domain. We limit ourselves to values of R_c such that $R_c < R_4$ since, as we will see below, $\Delta f(\eta)$ deviates from the triangular shape as soon as R_c reaches the third neighbors. Let us first examine when $E_{step}^{p(100) \times (111)}$ is independent of p . Using Tables I, II, and III and Eq. (8) we find

$$\begin{aligned} E_{step}^{2(100) \times (111)} &= E(7,3,14) - 3E(8,5,12)/2 + E(10,5,16) \\ &\quad + E(12,5,19) - 3E(12,5,20)/2 + E(12,6,23) \\ &\quad - E(12,6,24) \end{aligned} \quad (18)$$

and

$$\begin{aligned} E_{step}^{3(100) \times (111)} &= E(7,3,12) - 5E(8,5,12)/2 + E(8,5,14) \\ &\quad + E(10,5,16) + E(12,5,18) - 5E(12,5,20)/2 \\ &\quad + E(12,5,21) + E(12,6,23) - E(12,6,24). \end{aligned} \quad (19)$$

It is easily seen that, when $R_3 < R_c < R_4$ these two steps energies are different but become equal when $R_2 < R_c < R_3$ in which case

$$\begin{aligned} E_{step}^{2(100) \times (111)} &= E_{step}^{3(100) \times (111)} \\ &= E(7,3) + E(10,5) - 3E(8,5)/2 - E(12,5)/2. \end{aligned} \quad (20)$$

For the $p(111) \times (100)$ vicinal surfaces a similar calculation shows also that the two step energies are different when $R_3 < R_c < R_4$ but are equal when $R_2 < R_c < R_3$:

$$\begin{aligned} E_{step}^{2(111) \times (100)} &= E_{step}^{3(111) \times (100)} \\ &= E(7,3) - 5E(9,3)/3 + E(10,5) \\ &\quad + E(12,5) - 4E(12,6)/3. \end{aligned} \quad (21)$$

Using Tables II and III the reader can verify that, when $R_2 < R_c < R_3$, the step energies of both $p(100) \times (111)$ and $p(111) \times (100)$ surfaces are not changed for $p > 3$.

Consequently for any semi-empirical potential of the form (12) including first and second nearest neighbors only, $\Delta f(\eta)$ has the triangular shape (Fig. 2) when relaxation is neglected and its sign is given by

$$\Delta E = E_S(311) - E_S(100) - E_S(111) \quad (22)$$

or

$$\Delta E = [E(7,3) + E(10,5)] - [E(8,5) + E(9,3)]. \quad (23)$$

This expression has an obvious physical meaning: ΔE arises from the difference of the sum of energies of, on the one hand, atoms belonging to the outer and inner step edges, and, on the other hand, of (100) and (111) surface atoms. From the previous subsection we know that the pair potential, when limited to second-nearest neighbors, does not con-

tribute to ΔE which can be written as a function of the N -body part of the potential only. Noting that, since $g(R_1) = 1$, $\rho_i = \sum_{j \neq i} g(R_{ij}) = Z_1^i + Z_2^i g_2$ with $g_2 = g(R_2)$, ΔE is finally given by

$$\begin{aligned} \Delta E &= [F(7 + 3g_2) - F(9 + 3g_2)] \\ &\quad - [F(8 + 5g_2) - F(10 + 5g_2)]. \end{aligned} \quad (24)$$

For all the existing potentials of the form (12) $F''(\rho) = d^2F/d\rho^2$ is positive. As a consequence $F(\rho - 2) - F(\rho)$ is a decreasing function of ρ , therefore ΔE [and thus $\Delta f(\eta)$] is always positive in the whole domain. This common property of this class of potentials has a clear physical origin: the energy E_i of an atom i should decrease more and more slowly when its coordination increases towards the bulk coordination.^{15,29} This clearly implies that $F''(\rho)$ must be positive. We have then proved that for *any* empirical potential of the general form (12) on a rigid lattice at 0 K and a cutoff radius $R_c < R_3$, *any* vicinal surface from (100) to (111) is *unstable* with respect to faceting.

(b) $p(\bar{1}11) \times (111)$ - $p(111) \times (\bar{1}11)$ domain. We will limit ourselves to the values of R_c such that $R_c < R_3$ since the step energies cease to be a constant when $R_c > R_1$. Indeed for $p = 2$ and 3 they are not equal:

$$E_{step}^{2(111) \times (\bar{1}11)} = E(7,4) - 4E(9,3)/3 + E(11,4) - 2E(12,6)/3 \quad (25)$$

and

$$\begin{aligned} E_{step}^{3(111) \times (\bar{1}11)} &= E(7,4) - 7E(9,3)/3 \\ &\quad + E(9,4) + E(11,4) - 2E(12,6)/3. \end{aligned} \quad (26)$$

It is easily shown that $E_{step}^{p(111) \times (\bar{1}11)}$ remains constant for $p \geq 3$ when first- and second-nearest neighbors are included and for $p \geq 2$ when interactions are limited to first-nearest neighbors.

As a consequence $\Delta f(\eta)$ has a triangular shape when $R_c < R_2$ and the vicinal surfaces between $(\bar{1}11)$ and (111) are unstable when Eq. (16) is fulfilled, i.e.,

$$[F(7) - F(9)] - [F(9) - F(11)] > 0 \quad (27)$$

since the pair potential V does not contribute to this condition. This inequality is always obeyed since, as explained above, $F(\rho - 2) - F(\rho)$ is a decreasing function of ρ . In such a model, at least when atomic relaxation is neglected, the (011) surface is unstable relative to faceting into $(\bar{1}11)$ and (111) facets. Note that due to the very short range of the potential, the condition (27) gives also the instability relative to the missing row (1×2) reconstruction which has indeed $(\bar{1}11)$ and (111) microfacets.

When $R_c < R_3$, $\Delta f(\eta)$ is no more a simple triangle. However, it remains linear in the domain $(\bar{1}11)$ - $(\bar{1}33)$, i.e., $\eta \in [-\sqrt{2}/2, -\sqrt{2}/6]$ and in the domain symmetrical with respect to $\eta = 0$. In these domains, the sign of $\Delta f(\sqrt{2}/6)$ [or $\Delta f(\eta)$] is given by

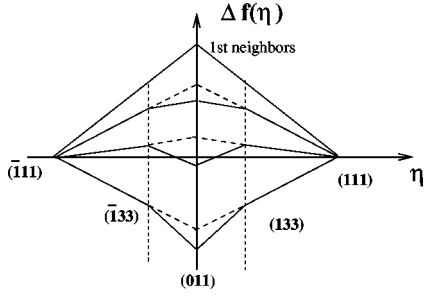


FIG. 4. Expected evolution of $\Delta f(\eta)$ (full lines) obtained with a semi-empirical potential including first- and second-nearest neighbors as a function of the energy contribution of the latter. $\Delta f(\eta)$ is lowered and may change sign depending on this contribution.

$$E_S(133) - 3E_S(111) = E(7,3) + E(9,4) + E(11,4) - 3E(9,3) \quad (28)$$

and it is expected to depend on the relative contributions of the first- and second-nearest neighbors to the energy. In addition the point $\Delta f(0)$ is not at the intersection of these two lines since the step energies are not the same for $p=2$ (011) and $p=3$ (133) [see Eqs. (25) and (26)]. It can be easily shown that $\Delta f(0)$ is below this intersection when

$$E_S(011) < E_S(133) - E_S(111) \quad (29)$$

or

$$[E(7,4) - E(9,4)] - [E(7,3) - E(9,3)] < 0. \quad (30)$$

The pair part of the potential does not play any role in this condition which can be rewritten

$$[F(7+3g_2) - F(9+3g_2)] - [F(7+4g_2) - F(9+4g_2)] < 0. \quad (31)$$

This inequality is always fulfilled since $F(\rho-2) - F(\rho)$ is a decreasing function of ρ .

As a conclusion, when $\Delta f(\eta) > 0$ for $\eta \in [\pm\sqrt{2}/6, \pm\sqrt{2}/2]$ the (011) surface is stable relative to faceting into $(\bar{1}11)/(111)$ facets if $\Delta f(0)$ is negative, i.e.,

$$E_S(011) - 2E_S(111) = E(7,4) + E(11,4) - 2E(9,3) < 0. \quad (32)$$

This last condition may or may not be fulfilled depending on the importance of second-nearest neighbors. When $\Delta f(\eta) < 0$, $\Delta f(011)$ is below $\Delta f(133)$ (Fig. 4). Thus the semi-empirical potential (12) with $R_c < R_3$ cannot explain the faceting of the (011) surface into $(\bar{1}33)/(133)$ facets observed for Ir,³⁰ at least when relaxation is neglected.

(c) $p(011) \times (111) - p(111) \times (011)$ domain. Limiting ourselves to $R_c < R_5$, we find that the step energies $E_{step}^{p(011) \times (111)}$ are independent of p in the whole range ($p \geq 2$) and equal to

$$\begin{aligned} E_{step}^{p(011) \times (111)} = & E(7,3,12,7) - 3E(7,4,14,7)/2 + E(9,4,16,7) \\ & - 3E(11,4,18,7)/2 + E(11,4,19,9) \\ & + E(12,6,19,9) - 3E(12,6,20,11)/2 \\ & + E(12,6,22,11) - E(12,6,24,11)/2. \end{aligned} \quad (33)$$

Consequently, when $R_c < R_5$, $\Delta f(\eta)$ is linear between $\eta = 0$ [(011) surface] and $\eta_c = \sqrt{2}/6$ [(133) surface].³¹ It is easily seen from Tables IV and V that steps start to interact if the fifth neighbors are taken into account. We have seen above that $E_{step}^{(p+1)(111) \times (\bar{1}11)}$ (i.e., $E_{step}^{p(111) \times (011)}$) is a constant when $p \geq 2$ if $R_c < R_3$ but not when $R_c > R_3$. As a conclusion, in this domain, $\Delta f(\eta)$ has a triangular shape only when $R_c < R_3$ and, as shown above [Eqs. (29)–(32)], its sign is positive (see Fig. 3) which means that the corresponding vicinal surfaces are all unstable with respect to faceting into (011)/(111) facets.

Finally, if we compare the results obtained with a pair potential to those derived from usual potentials including an N -body part, we note that step interactions appear at a shorter cutoff distance in the latter case than in the former.

2. Application to vicinal surfaces of Cu

So far we have demonstrated general results on the stability of vicinal surfaces based on a rigid lattice description, both from pair potentials and N -body semi-empirical potentials. Most results were demonstrated under the assumption that the range of the potential is restricted to the first shells of neighbors, and it was often difficult to predict the exact behavior when the range of the potential is extended to further neighbors. Moreover, the effect of atomic relaxation was neglected. We will now consider a “real” case with a potential of the form given by Eq. (12) (see Ref. 10):

$$\begin{aligned} E(R_1, \dots, R_i, \dots) \\ = A \sum_{i,j,j \neq i} (R_0/R_{ij})^p f_c(R_{ij}) \\ - \xi \sum_i \left(\sum_{j \neq i} \exp[-2q(R_{ij}/R_0 - 1)] f_c(R_{ij}) \right)^\alpha, \end{aligned} \quad (34)$$

where R_{ij} is the distance between atoms i and j , R_0 is a reference distance that we take equal to the bulk nearest-neighbor spacing and $f_c(R) = 1/\{1 + \exp[(R - R_c)/\Delta]\}$ is a smooth cutoff function with a cutoff radius R_c and a characteristic length Δ that we set equal to 0.05 Å.

The parameters A , ξ , p , and q are fitted to the cohesive energy E_c and the three elastic constants (bulk and shear moduli B , C , and C'). The equilibrium equation gives a relation between the four parameters and the first-neighbor distance is fixed at the experimental value R_0 . In the case of copper ($R_0 = 2.5526$ Å) we have found that with $\alpha = 0.666$ we obtain an excellent fit (of the order of meV per atom) of the cohesive energy $E_c = -3.5$ eV/atom and of the bulk modulus, $B = 10.470$ eV/atom, but the quality of the fit for

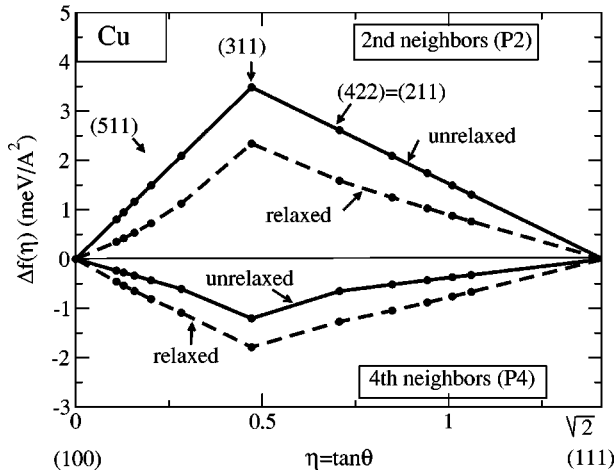


FIG. 5. $\Delta f(\eta)$ for Cu derived from the semi-empirical potential given in the text for two cutoff radii with and without relaxation for the (100)-(111) domain.

the two other elastic constants $C=6.046$ eV/atom and $C'=1.917$ eV/atom is strongly dependent on the cutoff radius. Moreover, the surface energies of the three low index surfaces (111), (001), and (011), even though not included in the fit, are better with $\alpha=0.666$ than with $\alpha=1/2$.

We have checked several sets of parameters, corresponding to different cutoff radii R_c , by comparing to experiment the result of the fit (in particular the two elastic constants C and C') and also the surface relaxation and the bulk phonon spectra.¹² It was found that the best set of parameters (called P_2) was obtained for a cutoff radius $R_c=4.02$ Å between second and third neighbors, the corresponding numerical values being $A=0.206$ eV, $\xi=1.102$ eV, $p=7.206$, $q=2.220$. However, to test the influence of R_c on the stability of vicinal surfaces we have also considered two other sets of parameters one, denoted as P_1 , with a cutoff radius $R_c=3.08$ Å between first and second neighbors leading to $A=0.339$ eV, $\xi=1.447$ eV, $p=6.069$, $q=2.449$, and another one (P_4) with a cutoff radius $R_c=5.4$ Å between fourth and fifth neighbors, the corresponding parameters being $A=0.195$ eV, $\xi=1.021$ eV, $p=7.357$, $q=2.100$. In all cases the atomic structure of each surface has been fully relaxed using a conjugate gradient algorithm.

We will now examine the cases of the (100)-(111) domain. In Fig. 5 we have represented $\Delta f(\eta)$ with and without atomic relaxation for the two potentials P_2 and P_4 . As expected from our previous analysis all vicinal surfaces between (100) and (111) are unstable for the P_2 potential the range of which is restricted to second neighbors (the potential P_1 leads qualitatively to the same results). However, we can see that the effect of farther neighbors is crucial since, with potential P_4 , all vicinal surfaces between (100) and (111) become stable.

The case of the $(\bar{1}\bar{1}1)$ -(111) domain is presented in Fig. 6 where we have shown $\Delta f(\eta)$ with and without atomic relaxation for the two potentials P_1 and P_2 . Here again the range of the potential is crucial: as expected potential P_1 leads to an upward triangle and therefore an instability of all the vicinal surfaces [in particular the (011) surface is unstable with

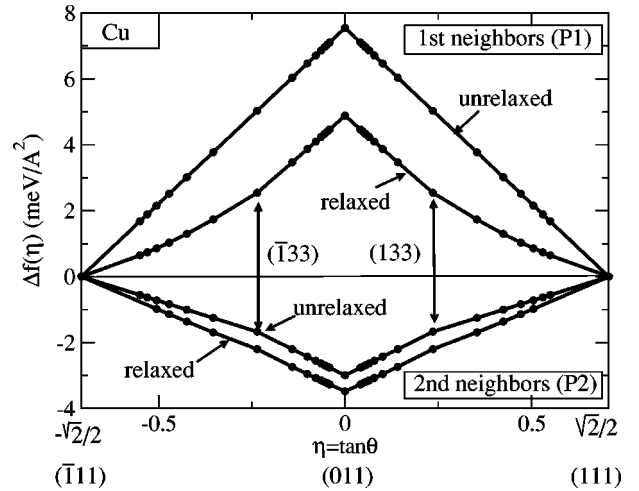


FIG. 6. Same as Fig. 5 for the $(\bar{1}\bar{1}1)$ -(111) domain.

respect to faceting into (111) and $(\bar{1}\bar{1}1)$ facets], the inclusion of further neighbors totally modifies this picture since with potential P_2 , $\Delta f(\eta)$ is negative and the (011) surface is stable. Moreover, as expected from analytical results (see Sec. II B 1 b) $\Delta f(0)$ is below the straight line defined by the (111) and (133) points and therefore all vicinal surfaces between (011) and (111) are unstable with respect to faceting into (011) and (111) orientations.

Finally one can see that atomic relaxation always acts in favor of a stabilization since the relaxation is larger on a vicinal surface than on a flat one. Typically the displacement of an atom relative to its lattice position is 0.035 and 0.037 Å inwards for a (100) and (111) surface atom, respectively, while it is also inwards but about 0.13 Å for an atom of the step edge using the potential P_2 . A detailed study of this relaxation will be presented in a forthcoming paper.³² Nevertheless, this effect is rather small and in most cases it will not be large enough to modify the stability (or instability) of a surface. The only case where it could influence the stability is when $\Delta f(\eta)$ is positive but very small, the inclusion of atomic relaxation could then make $\Delta f(\eta)$ negative in some regions and positive in others leading to a more complex behavior. However, this situation is very unlikely and the inclusion of new effects (like that of vibrational energy) would also modify the picture in that specific case.

Let us discuss and summarize our results. From our analytical study and Figs. 5 and 6 it appears that the range of the potential plays an important role but it is difficult to draw general conclusions. In all cases considered here the effect of farther neighbors is to stabilize vicinal surfaces, however, including them will not automatically make vicinal surfaces stable, this crucially depends on their relative importance and therefore on the dependence of the functions $V(r)$ and $g(r)$ with distance [Eq. (12)]. The stability also depends on the relative importance of V with respect to $F(\rho)$ since when farther neighbors are included both terms are present in the energy balance. Moreover, in EAM and EMT potentials the embedding and pair parts are not necessarily purely attractive or purely repulsive, therefore even the sign of these terms is not known. Let us finally compare our results with those of

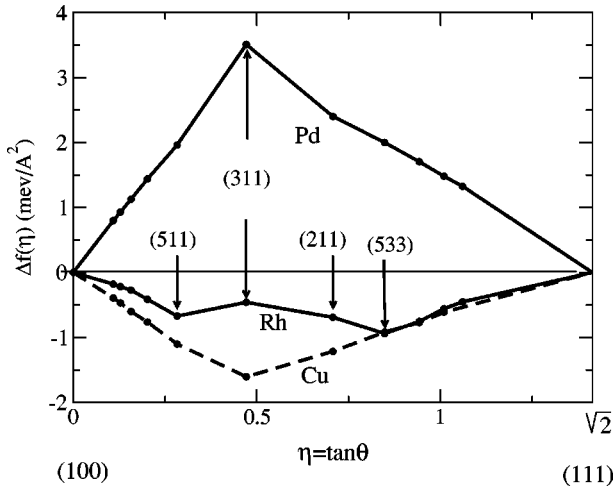


FIG. 7. $\Delta f(\eta)$ for Rh, Pd, and Cu from tight-binding calculations for the (100)-(111) domain.

of Frenken and Stoltze.³³ These authors have calculated $\Delta f(\eta)$ for the fully relaxed (100) and (111) vicinal surfaces of Ag (and other metals) using an EMT potential with $R_3 < R_c < R_4$. However, the role played by the third neighbors is very small compared to that of first and second neighbors (to fix ideas, $g_1 = 1$, $g_2 \approx 3 \times 10^{-2}$, $g_3 \approx 3 \times 10^{-3}$). Our analysis shows that all the $\Delta f(\eta)$ curves calculated with a potential of type (12) and a cutoff radius $R_c < R_3$ will behave identically. In the case of their potential, even though third neighbors are included, their role is too small to have a significant influence. This explains the strong similarity between our results on relaxed Cu (Fig. 5) with potential P_2 and those of Frenken and Stoltze for Ag.

IV. STABILITY OF VICINAL SURFACES AT 0 K FROM TIGHT-BINDING CALCULATIONS

The potentials considered above have a common drawback: the energy of an atom i (on a rigid lattice) is completely fixed by its coordination numbers Z_N^i whereas it should also depend on the angular arrangement of its neighbors. This effect is accounted for in electronic structure calculations which, moreover, include long-range interactions (often oscillatory). These interactions, although small, may play a role in the very delicate energy balance which determines the stability of vicinal surfaces. In a recent paper¹⁰ we calculated the step energies of various vicinal surfaces from a realistic tight-binding model for Rh, Pd, and Cu. The functions $\Delta f(\eta)$ derived from the results of this paper are plotted in Figs. 7 and 8 for the (100)-(111) vicinal surfaces and $(\bar{1}\bar{1}1)$ -(111) vicinal surfaces, respectively.

As can be seen there is a great variety of shapes and the (100)-(111) domain is very different from the $(\bar{1}\bar{1}1)$ -(111) domain. On the (100)-(111) domain we find that for Cu all vicinal surfaces are stable at 0 K while for Pd they are unstable. For Rh the situation is more complex: all vicinal surfaces are stable with respect to faceting into (100) and (111) surfaces, however, the curve presents two local minima at $\eta = \sqrt{2}/5$ [(511) surface] and $\eta = 3\sqrt{2}/5$ [(533) surface] with

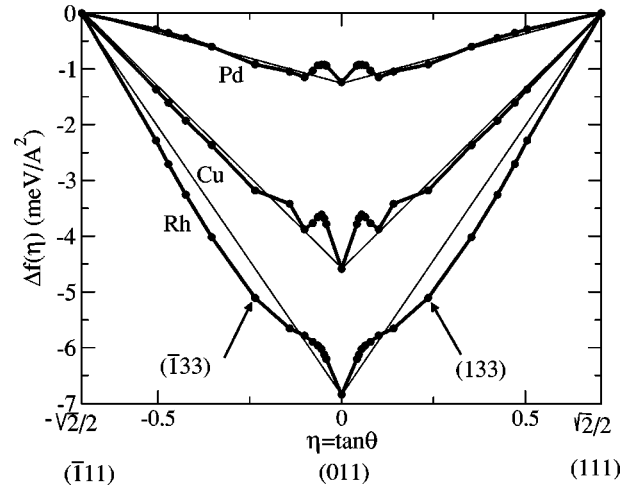


FIG. 8. Same as Fig. 7 for the $(\bar{1}\bar{1}1)$ -(111) domain.

a local maximum at $\eta = \sqrt{2}/3$ [(311) surface]. This means that the vicinal surfaces of orientation such that $\sqrt{2}/5 < \eta < 3\sqrt{2}/5$ are unstable relative to faceting into (511) and (533) orientations. This peculiar behavior is related to electronic step-step interactions which are repulsive for the (311) and (211) surfaces and attractive for (511) and (533) surfaces.¹⁰ In the $(\bar{1}\bar{1}1)$ -(111) domain the situation is rather different but some general features can, however, be drawn from Fig. 8: for the three considered elements the (011) surface is stable with respect to faceting into (111) and $(\bar{1}\bar{1}1)$ facets in agreement with experiment but it appears that vicinal surfaces $p(011) \times (111)$ are unstable for $p \geq 4$ since there is an inversion of curvature for $p \geq 4$. For copper and palladium there is a range of instability between $2(011) \times (111)$ or (133) and $4(011) \times (111)$ or (177) meaning that vicinal surfaces in this range are expected to facet into (133) and (177) orientations. For rhodium this instability is not present. Concerning the vicinal surfaces $p(111) \times (\bar{1}\bar{1}1)$ for $p > 2$, Fig. 8 shows that they are stable for copper and rhodium but unstable for palladium. Unfortunately there are very few experimental data for this range of orientations, the only experimental result we are aware of is a study of Cu(133),³⁴ which is found to be stable in agreement with our findings. It would therefore be very interesting to have experimental studies of (011) vicinal surfaces with higher index ($p \geq 4$) to check the validity of our calculations.

V. FINITE TEMPERATURE EFFECTS ON THE STABILITY OF VICINAL SURFACES

So far all calculations were carried out at 0 K; we will now consider the influence of finite temperatures. There are two sources of variation of $f(\eta)$ with temperature: a purely statistical term $f_{stat}(T)$ due to the entropy S_{stat} gained by the meandering of steps regulated by the kink formation energy (ϵ_{kink}), therefore decreasing the free energy for step formation, and the vibrational free energy f_{vib} due to the vibrational motion of atoms. We then have

$$f(\eta, T) = f_0(\eta) + f_{stat}(\eta, T) + f_{vib}(\eta, T), \quad (35)$$

where $f_0(\eta)$ is the static term independent of temperature. Actually f_{stat} is very difficult to calculate, it can, however, be evaluated analytically in a simple first-nearest neighbor Ising model for a free step on a (100) fcc surface¹⁵ leading to

$$f_{stat}^{free}(\eta, T) = -\frac{k_B T}{A_0(\mathbf{n})} \ln \left[\coth \frac{\varepsilon_{kink}}{2k_B T} \right], \quad (36)$$

this expression being only valid when steps fluctuate independently of each other. Indeed, when the meandering of steps is large enough compared to the terrace width one must take into account the fact that steps cannot cross. This restriction decreases the configurational entropy and leads to an effective repulsion of the steps. One can formally write f_{stat} as the sum of two terms: f_{stat}^{free} and $f_{stat}^{nocross}$ which is the positive contribution due to the noncrossing condition.

For f_{stat} the low index surfaces do not contribute since the only allowed events that we consider are kink creation, therefore $\Delta f_{stat} = f_{stat}$. If we neglect the term due to the noncrossing condition Δf_{stat} has a simple downward triangular shape and the minimum is obtained for the intermediate vicinal surface corresponding to $\eta = \eta_c$ (or equivalently $p=2$) and is equal to

$$\Delta f_{stat}(\eta_c) = -k_B T \ln \left[\coth(\varepsilon_{kink}/2k_B T) \right] / [S_1(1 + f_1)]. \quad (37)$$

This statistical contribution f_{stat} is obviously stabilizing vicinal surfaces and it varies rapidly with temperature. To fix ideas let us take the (100)-(311) domain [which corresponds to vicinal surfaces with (100) terraces] and a kink energy typically of 0.12 eV/atom for copper. One finds that $\Delta f_{stat}(\eta_c)$ is of the order of 10^{-9} eV/Å² at 100 K, 10^{-6} eV/Å² at 200 K, 0.05 meV/Å² at 300 K, and 0.5 meV/Å² at 500 K. Therefore at room temperature this statistical energetic contribution will be at most a few hundredths of meV for Cu and completely negligible in the case of elements with higher kink energies like rhodium and palladium. In any case f_{stat} has a negligible influence on the stability of vicinal surfaces.

The excess vibrational free energy has two contributions: the internal energy which dominates at low temperature and vanishes at high temperature and the entropy part which has the inverse behavior. This excess free energy has been evaluated in recent publications using a simple model of the Einstein type,^{33,35,36} but in view of the rather delicate energy balance involved here it is more advisable to use a complete description of the phonon spectrum and include both the internal energy and the entropy part. Therefore we have calculated the vibrational free energy from precise phonon spectra based on the empirical potential P_2 which is known to reproduce very accurately the experimental data for the vibration spectra of bulk Cu and its low- and high-index surfaces.¹² Contrary to the statistical term the vibrational energy is obviously not zero on the flat surface and there is an important cancellation when calculating the difference of energy giving Δf_{vib} . On Figs. 9 and 10 we have represented Δf_{vib} for the two domains (100)-(111) and $(\bar{1}11)$ -(111) at different temperatures from 0 to 500 K.

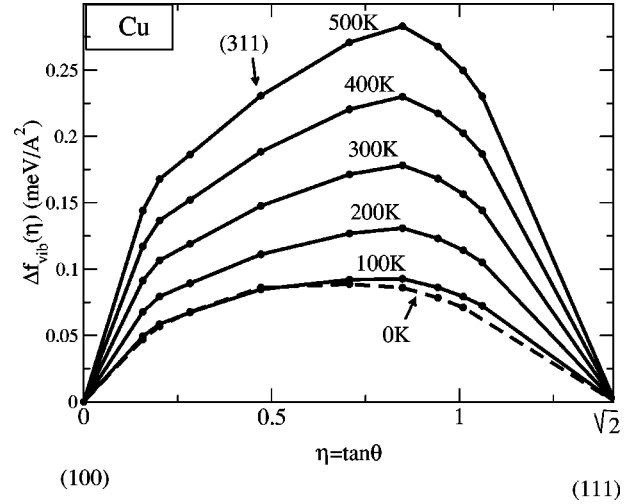


FIG. 9. $\Delta f_{vib}(\eta)$ for Cu in the (100)-(111) domain from potential P_2 as a function of temperature.

The main conclusion is that the order of magnitude of Δf_{vib} is approximately some tenths of meV/Å² and therefore in most cases it will have a negligible role on the stability. However, Δf_{stat} may become of the same order of magnitude as Δf_{vib} for temperatures above 300 K. One should also note that the shape of Δf_{vib} is very different for the two domains: it is positive for the (100)-(111) domain and consequently tends to destabilize vicinal surfaces, it is oscillatory with some positive and negative parts for the $(\bar{1}11)$ -(111) domain.

Finally, let us note that our results concerning the influence of the vibrational energy are in contradiction with those of Frenken and Stoltze,³³ since these authors claimed that phonons stabilize vicinal surfaces in the (100)-(111) domain. In their work they evaluated the role of phonons using a simplified Einstein model and neglected the internal energy, which is quite questionable at low temperatures. Moreover, in their evaluation of Δf_{vib} they used a formula similar to Eq. (23) but in which they only included the difference be-

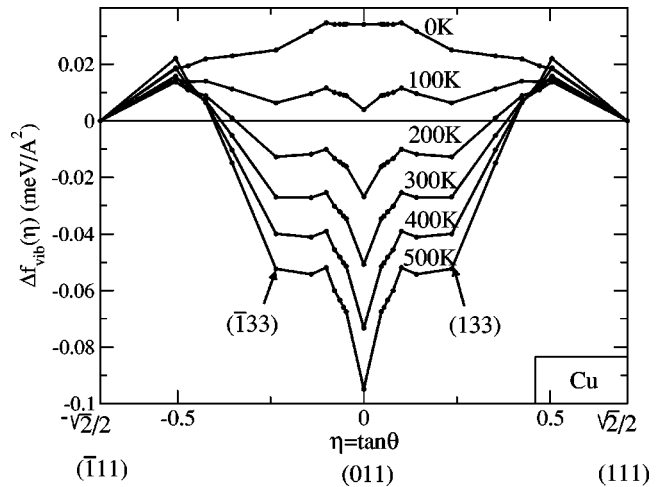


FIG. 10. $\Delta f_{vib}(\eta)$ for Cu in the $(\bar{1}11)$ -(111) domain from potential P_2 as a function of temperature.

tween the outer edge and a (111) surface atom, i.e., $E(7,3) - E(9,3)$. Our analytical calculations [Eq. (23)] show that at least another term should imperatively be considered, namely $E(10,5) - E(8,5)$ arising from the difference between the inner edge and a (100) surface atom. These two terms have opposite signs and are expected to be of the same order of magnitude. This explains why not only the order of magnitude of Frenken and Stoltze estimation is too large (meV instead of tenths of meV) but even the sign is wrong since we find that phonons tend to destabilize vicinal surfaces, at least for Cu, in the (100)-(111) domain whereas the influence of phonons can be stabilizing in some regions and destabilizing in some others in the $(\bar{1}11)$ -(111) domain.

VI. CONCLUSION

In this paper we have investigated the implications of different approaches for calculating the surface energies on the stability of vicinal surfaces with respect to faceting. We have shown that, although effective pair potentials are useful to estimate step energies,^{10,14} this method is not precise enough to determine the stability of vicinal surfaces. First, in this model, the stability would be governed by pair potentials beyond first-nearest neighbors, at least. As emphasized in Ref. 10 the sign of these terms is not known with certainty since it depends on the surface energy data base used to determine them. When surface energies are calculated from semi-empirical potentials, we have seen that the results depend on the cutoff distance chosen for the interatomic interactions and of the importance of farther neighbors compared with first-nearest neighbors. Moreover, the shape of $\Delta f(\eta)$ remains schematic, even when atomic relaxation is included. In addition, pair potentials, as well as N -body semi-empirical ones, have a common drawback: they only depend on the interatomic distances and not on the angular arrangement of atoms. This latter effect is small in metals. However, it cannot be neglected in view of the delicate energy balance which governs the stability of vicinal surfaces with respect to faceting. On the contrary, electronic structure calculations take this effect into account and open up the possibility of a large variety of behaviors, including a possible faceting of a vicinal surface into two different vicinal surfaces. Such a phenomenon is a consequence of electronic oscillatory step-step interactions. Finally temperature effects are found to be most often negligible, at least up to room temperature.

APPENDIX A: FACETING CONDITION AND HERRING GEOMETRICAL CONSTRUCTION

In this appendix we show the equivalence between the geometrical construction of Herring and the simpler faceting criterion derived in Sec. II. Let us recall the Herring construction.¹³ One starts from the γ plot in polar coordinates. An example of a γ plot, obtained for copper from our tight-binding calculations, is given in Fig. 11. Its most striking feature is the existence of well defined cusps in some directions, namely (111), (100), and (011). The more close packed the surface, the deeper the cusp. This appears clearly in Fig. 11 where the direction corresponding to the (111)

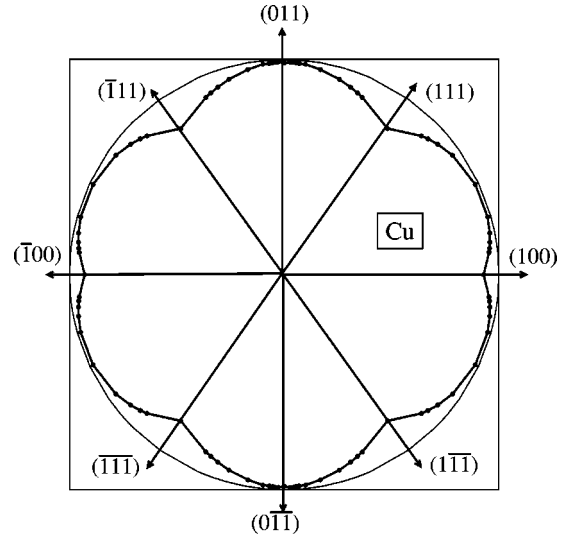


FIG. 11. γ plot of Cu for the orientations studied in the main text.

surface has a more pronounced cusp than the (100) direction, while that of the (011) direction is hardly visible. We consider a schematic case with a strong anisotropy, for the sake of clarity, as shown in Fig. 12. First we construct the plane π , perpendicular to the radius vector of the γ plot and tangent to the Wulff equilibrium shape at point I . Let us call H the projection of the center of the γ plot O , on π , and set $\gamma_f = OH$. When the radius vector scans all the γ plot the point H scans a surface that we will call Γ . From Herring criterion, the surface is unstable with respect to faceting if the surface Γ is inside the γ plot.

We will now recast this geometrical construction into the more straightforward one derived in Sec. II. Let us first calculate $\gamma_f(\theta)$:

$$\gamma_f(\theta) = OH = OI \cos(\theta_\perp - \theta) \quad (A1)$$

with $OI = \gamma(\mathbf{n}_1)/\cos(\theta_\perp)$, therefore we have

$$\gamma_f(\theta) = \frac{\cos(\theta_\perp - \theta)}{\cos(\theta_\perp)} \gamma(\mathbf{n}_1). \quad (A2)$$

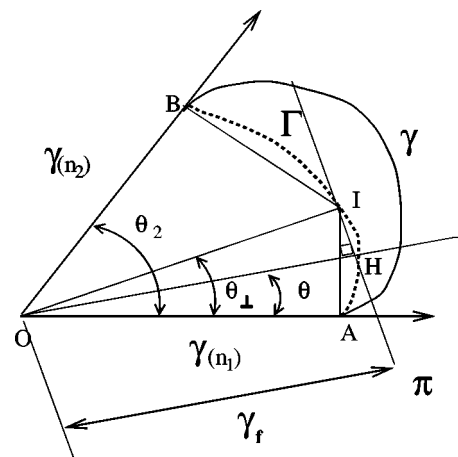


FIG. 12. The Herring construction.

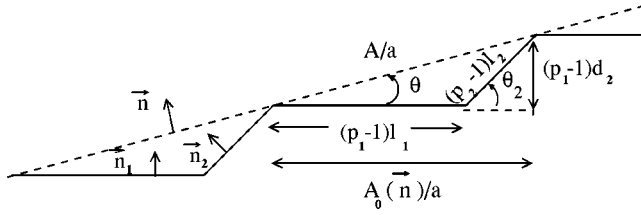


FIG. 13. Cut of a vicinal surface with terraces of orientations \mathbf{n}_1 when $p_2=2$ and \mathbf{n}_2 when $p_1=2$.

As seen from Sec. II, the relevant function is $\gamma(\theta)/\cos(\theta)$. Let us then calculate

$$\frac{\gamma_f(\theta)}{\cos(\theta)} = \gamma(\mathbf{n}_1) + [\gamma(\mathbf{n}_1)\tan\theta_\perp]\tan\theta. \quad (\text{A3})$$

Actually OI has two equivalent expressions whether the origin of the angles are the directions \mathbf{n}_1 or \mathbf{n}_2 , one gets

$$OI = \frac{\gamma(\mathbf{n}_1)}{\cos(\theta_\perp)} = \frac{\gamma(\mathbf{n}_2)}{\cos(\theta_2 - \theta_\perp)} \quad (\text{A4})$$

which allows one to derive an expression for $\tan\theta_\perp$:

$$\tan\theta_\perp = \frac{\gamma(\mathbf{n}_2)}{\gamma(\mathbf{n}_1)\sin\theta_2} - \frac{1}{\tan\theta_2}. \quad (\text{A5})$$

Substituting Eq. (A5) for $\tan\theta_\perp$ into Eq. (A3) yields

$$\frac{\gamma_f(\theta)}{\cos(\theta)} = \left(1 - \frac{\tan\theta}{\tan\theta_2}\right)\gamma(\mathbf{n}_1) + \left(\frac{\tan\theta}{\tan\theta_2}\right)\frac{\gamma(\mathbf{n}_2)}{\cos\theta_2}. \quad (\text{A6})$$

Comparing Eq. (A6) with the inequality (4) the faceting condition can be written

$$\gamma(\theta) > \gamma_f(\theta). \quad (\text{A7})$$

Thus the faceting condition given by Herring construction is equivalent to the inequality (4).

APPENDIX B:

Let us consider the stepped surface of orientation \mathbf{n} shown in Fig. 13. The planes of normal \mathbf{n}_1 are taken as the origin of

angles, i.e., $\theta = (\mathbf{n}_1, \mathbf{n})$, $\theta_2 = (\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$. The spacing of atomic rows parallel to the step edges is denoted as l_1 (l_2) in the face of normal \mathbf{n}_1 (\mathbf{n}_2), d_1 is the interplanar spacing along direction \mathbf{n}_1 , and a the interatomic spacing along the rows. p_1 and p_2 denote the numbers of atomic rows in each facet including the inner edge. All vicinal surfaces with monoatomic steps encountered in the domain $[0, \theta_2]$ are of this type with

$$\infty > p_1 \geq 2; \quad p_2 = 2 \quad \text{when} \quad 0 < \theta \leq \theta_c,$$

$$p_1 = 2; \quad 2 \leq p_2 < \infty \quad \text{when} \quad \theta_c < \theta \leq \theta_2.$$

We want to prove Eq. (5) starting from [see Eq. (4)]

$$\Delta f(\mathbf{n}) = \frac{\gamma(\mathbf{n})}{\cos\theta} - \left(1 - \frac{\tan\theta}{\tan\theta_2}\right)\gamma(\mathbf{n}_1) - \left(\frac{\tan\theta}{\tan\theta_2}\right)\frac{\gamma(\mathbf{n}_2)}{\cos\theta_2}, \quad (\text{B1})$$

where $\gamma(\mathbf{n})$ is the surface energy per unit area of a surface of orientation \mathbf{n} . Let us denote as A , A_1 , and A_2 the areas of the unit cells of the planes with normals \mathbf{n} , \mathbf{n}_1 , and \mathbf{n}_2 , respectively, and $A_0(\mathbf{n}) = A \cos\theta$ the projection of A on the plane of orientation \mathbf{n}_1 . The following relations hold:

$$A_1 = al_1, \quad (\text{B2})$$

$$A_2 = al_2 = \frac{ad_1}{\sin\theta_2}, \quad (\text{B3})$$

$$\tan\theta = \frac{(p_2 - 1)d_1 \tan\theta_2}{(p_2 - 1)d_1 + (p_1 - 1)l_1 \tan\theta_2}. \quad (\text{B4})$$

Introducing the surface energies per surface atom $E_s(\mathbf{n})$ into Eq. (B1) gives

$$\Delta f(\mathbf{n}) = \frac{E_s(\mathbf{n})}{A \cos\theta} - \left(1 - \frac{\tan\theta}{\tan\theta_2}\right)\frac{E_s(\mathbf{n}_1)}{A_1} - \left(\frac{\tan\theta}{\tan\theta_2}\right)\frac{E_s(\mathbf{n}_2)}{A_2 \cos\theta_2}. \quad (\text{B5})$$

Substituting Eqs. (B2), (B3), and (B4) for A_1 , A_2 , and $\tan\theta$ into Eq. (B5) yields

$$\Delta f(\mathbf{n}) = [E_s(\mathbf{n}) - (p_1 - 1)E_s(\mathbf{n}_1) - (p_2 - 1)E_s(\mathbf{n}_2)]/A_0(\mathbf{n}). \quad (\text{B6})$$

¹P. Gambardella, M. Blanc, K. Kuhnke, K. Kern, F. Picaud, C. Ramseyer, C. Girardet, C. Barreateau, D. Spanjaard, and M.C. Desjonquères, *Phys. Rev. B* **64**, 045404 (2001).

²S. Rousset, F. Pourmir, J.M. Berroir, J. Klein, J. Lecoer, P. Hecquet, and B. Salanon, *Surf. Sci.* **422**, 33 (1999).

³J. Frohn, M. Giesen, M. Poensgen, J.F. Wolf, and H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3543 (1991).

⁴W.W. Pai, J.S. Ozcomert, N.C. Bartelt, T.L. Einstein, and J.E. Reutt-Robey, *Surf. Sci.* **307-309**, 747 (1994).

⁵M. Giesen and G. Schulze Icking-Konert, *Surf. Rev. Lett.* **6**, 25 (1999).

⁶M. Giesen, *Prog. Surf. Sci.* **68**, 1 (2001), and references therein.

⁷L. Masson, L. Barbier, and J. Cousty, *Surf. Sci.* **317**, L1115 (1994).

⁸A.E. Carlsson, *Solid State Phys.* **43**, 1 (1990), and references therein.

⁹S. Papadia, M.C. Desjonquères, and D. Spanjaard, *Phys. Rev. B* **53**, 4083 (1996).

¹⁰F. Raouafi, C. Barreateau, M.C. Desjonquères, and D. Spanjaard, *Surf. Sci.* **482-485**, 1413 (2001); **505**, 183 (2002).

¹¹M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, C. Barreateau, and F. Raouafi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 056104 (2002).

¹²F. Raouafi, C. Barreateau, M.C. Desjonquères, and D. Spanjaard, *Surf. Sci.* **507-510**, 748 (2002).

¹³C. Herring, *Phys. Rev.* **82**, 87 (1951)

¹⁴L. Vitos, H.L. Skriver, and J. Kollár, *Surf. Sci.* **425**, 212 (1999).

¹⁵M.C. Desjonquères and D. Spanjaard, *Concepts in Surface*

- Physics*, 2nd edition (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- ¹⁶P. Stoltze, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 9495 (1994).
 - ¹⁷K.W. Jacobsen, P. Stoltze, and J.K. Norskov, *Surf. Sci.* **366**, 394 (1996).
 - ¹⁸M.S. Daw, S.M. Foiles, and M.I. Baskes, *Mater. Sci. Rep.* **9**, 251 (1993), and references therein.
 - ¹⁹F. Ercolessi, M. Parrinello, and E. Tosatti, *Philos. Mag. A* **58**, 213 (1988).
 - ²⁰F. Ducastelle, *J. Phys. (France)* **31**, 1055 (1970).
 - ²¹M.W. Finnis and J.E. Sinclair, *Philos. Mag. A* **50**, 45 (1984).
 - ²²V. Rosato, M. Guillopé, and B. Legrand, *Philos. Mag. A* **59**, 321 (1989).
 - ²³A.P. Sutton and J. Chen, *Philos. Mag. Lett.* **61**, 139 (1990).
 - ²⁴J. Guevara, A.M. Llois, and M. Weissmann, *Phys. Rev. B* **52**, 11 509 (1995).
 - ²⁵B. Lang, R.W. Joyner, and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **30**, 440 (1972).
 - ²⁶A. Gaussmann and N. Kruse, *Surf. Sci.* **266**, 46 (1992).
 - ²⁷L. Vitos, B. Johansson, H.L. Skriver, and J. Kollár, *Comput. Mater. Sci.* **17**, 156 (2000).
 - ²⁸It is worth noticing that, in the pair potential model, steps start to interact when R_c is equal or larger than the smallest bond joining two atoms belonging to two consecutive outer (or inner) step edges for $p=3$.
 - ²⁹I.J. Robertson, M.C. Payne, and V. Heine, *Europhys. Lett.* **15**, 301 (1991).
 - ³⁰J. Kuntze, S. Speller, and W. Heiland, *Surf. Sci.* **402-404**, 764 (1998).
 - ³¹This means also that in the study of the $(\bar{1}11)$ -(111) domain with $R_c < R_3$, the point (011) and (133) [and (011) and $(\bar{1}33)$] are connected by a straight line.
 - ³²C. Barreateau, F. Raouafi, M.C. Desjonquères, and D. Spanjaard, *Surf. Sci.* (to be published).
 - ³³J.W.M. Frenken and P. Stoltze, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3500 (1999).
 - ³⁴B. Loisel, Ph.D. thesis, University of Paris 7 (1989).
 - ³⁵H.P. Bonzel and A. Emundts, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5804 (2000).
 - ³⁶H.J.W. Zandvliet, O. Gurlu, and B. Poelsema, *Phys. Rev. B* **64**, 073402 (2001).

Article **P11**

*The phonon spectra and vibrational thermodynamical properties of
Cu vicinal surfaces*

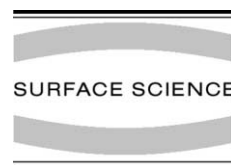


ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Surface Science 519 (2002) 15–32



www.elsevier.com/locate/susc

The phonon spectra and vibrational thermodynamical properties of Cu vicinal surfaces

C. Barreteau ^{a,*}, F. Raouafi ^a, M.C. Desjonquères ^a, D. Spanjaard ^b

^a DSM/DRECAM/SPCSI, CEA Saclay, Bâtiment 462, F-91 191 Gif sur Yvette, France

^b Laboratoire de Physique des Solides, Bâtiment 510, Université Paris Sud, F-91 405 Orsay, France

Received 11 June 2002; accepted for publication 11 July 2002

Abstract

We present a many-body empirical potential giving the total energy in Cu crystals, the transferability of which is proven by comparing with experiments the phonon band structure for the bulk and the three low index surfaces. After the determination of the multilayer relaxation of a set of vicinal surfaces, we investigate their vibrational spectra by means of their projected phonon band structure and the local spectral densities of states corresponding to a given value of \mathbf{k}_{\parallel} which are discussed in relation with recent experiments. Finally, the root mean square displacement of specific atoms for low and high index surfaces are compared with the bulk one and the contribution of the vibrations to the free energy of steps is calculated as a function of temperature and of the terrace width for the $p(100) \times (111)$ and $p(111) \times (100)$ surfaces ($2 \leq p \leq 7$). It is found that for these vicinal surfaces the step–step interactions mediated by phonons are attractive and may have the same order of magnitude as the other interactions.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Copper; Vicinal single crystal surfaces; Semi-empirical models and model calculations; Phonons

1. Introduction

Vicinal surfaces are obtained by cutting a crystal by a crystallographic plane with high Miller indices and exhibit a periodic succession of terraces with low index orientation and steps of monoatomic height. They provide an handy tool in the quest of finding reliable models for various surface processes: diffusion at surfaces, roughening transition, surface growth and chemical reactions.

The presence of steps modifies the electronic and vibrational states compared to the flat surface with the same orientation as the terraces. In particular, the localized states propagating along the surface should be strongly perturbed especially when the direction of propagation is perpendicular to the step edges. In preceding papers we have studied the modification of the electronic structure, derived step energies and electronic step–step interactions [1,2] and discussed their influence on the stability of vicinal surfaces with respect to faceting [3,4]. In the present work we investigate the modifications of the vibrational states of copper and deduce the contribution to the free energy and the mean square displacements of specific

* Corresponding author. Tel.: +33-1-6908-2951; fax: +33-1-6908-8446.

E-mail address: cbarreteau@cea.fr (C. Barreteau).

atoms as a function of temperature. Some inelastic helium atom scattering (IHAS) [5] and electron energy loss spectroscopy (EELS) [6] experiments have been carried out on a limited number of Cu vicinal surfaces. In IHAS the results were analysed in the harmonic approximation with a central pair potential and a rigid lattice using a single force constant. The agreement with experiments was qualitatively reasonable and was improved by changing some force constants in the vicinity of the surface, this change being related to local atomic relaxations. For EELS experiments an embedded atom model (EAM) potential which includes an N -body term was used, the system was fully relaxed and the results at the \bar{T} point were interpreted using local spectral densities of states (LSDOS) at $\mathbf{k}_{//} = 0$. Note also that the vibrational thermodynamical properties of some Cu vicinal surfaces were also investigated by the same group [7]. An EAM potential has also been used for a study of the vibrational states on some metal vicinal surfaces, in particular of Cu [8]. Finally ab initio calculations have been carried out but were restricted to a few high symmetry points of the two-dimensional (2D) Brillouin zone [9].

In this paper we first derive (Section 2) an N -body semi-empirical potential for FCC Cu which has some similarity with the so-called tight-binding second moment potential. However it improves the numerical values of the surface energies and gives the best results when the interactions are cut-off between the second and third nearest neighbours. In particular this cut-off produces atomic relaxations at low index surfaces in good agreement with experiments. This has important consequences since any calculation of the phonon spectrum starts from the determination of the equilibrium atomic structure and the variation of the interatomic distances modifies the corresponding force constants. Its transferability is checked (Section 3) on a detailed study of the low index surfaces (111), (100) and (110). Then it is applied to the determination of the surface projected phonon dispersion curves (Section 4) of a set of vicinal surfaces with increasing terrace widths and the results are compared with existing experimental data. The localized and resonant vibrational states can be identified by using a localization

criterion on the first layers and are discussed in more details by means of the local spectral densities with a given value of the component of the wave vector parallel to the surface, $\mathbf{k}_{//}$. In Section 5, the mean square displacements are derived on specific atoms. Finally, the vibrational free energy and its contribution to the free energy of the steps, as well as to step–step interactions due to phonons, are presented. In Section 6 conclusions are drawn.

2. The determination of the potential

We have developed a new empirical potential to describe the interatomic interactions of a set of atoms located at \mathbf{R}_i . Its analytical form is given by:

$$\begin{aligned}
 V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_i, \dots) \\
 = A \sum_{i,j,j \neq i} (R_0/R_{ij})^p f_c(R_{ij}) \\
 - \xi \sum_i \left(\sum_{j \neq i} \exp(-2q(R_{ij}/R_0 - 1)) f_c(R_{ij}) \right)^\alpha
 \end{aligned} \quad (1)$$

where R_{ij} is the distance between atoms i and j , R_0 is a reference distance that we take equal to the bulk nearest neighbour spacing and $f_c(R) = 1/(1 + \exp[(R - R_c)/\Delta])$ is a smooth cut-off function with a cut-off radius R_c ($\Delta = 0.05 \text{ \AA}$).

The parameters A , ξ , p and q are fitted to the experimental values of the cohesive energy E_c ($E_c = -3.5 \text{ eV/at}$) and of the three elastic constants, i.e., the bulk modulus ($B = 10.470 \text{ eV/at}$) and the two shear moduli C and C' ($C = 6.046 \text{ eV/at}$, $C' = 1.917 \text{ eV/at}$). The equilibrium equation at $R_0 = 2.5526 \text{ \AA}$ gives a relation between the four parameters.

For a given value of α (1/2, 2/3, 4/5, 1) we determine by a least mean square fit four sets of parameters obtained with different radii R_c for which interactions are cut off beyond first, second, third and fourth neighbours. For each set of parameters we compare the fitted values of E_c , B , C , C' , the surface relaxation of low index surfaces and the bulk phonon spectra to experiments. The best set of parameters is obtained for $\alpha = 2/3$ and a

cut-off radius $R_c = 4.02 \text{ \AA}$ between second and third neighbours and the corresponding parameters are: $A = 0.206 \text{ eV}$, $\xi = 1.102 \text{ eV}$, $p = 7.206$, $q = 2.220$. Indeed with this potential the fit of E_c , B , C and C' is excellent (better than 1 meV per atom). When the potential includes only first nearest neighbours the shear moduli are not well reproduced and, in particular, C is about 25% smaller than the experimental value. The inclusion of third and fourth neighbours has a smaller influence. Note that the exponent $\alpha = 2/3$ was already proposed in the literature [10].

Moreover when $R_c = 4.02 \text{ \AA}$ the surface relaxations of low index surfaces, calculated using a conjugate gradient algorithm, are predicted correctly. Note that large cut-offs systematically give too small inward surface relaxation and even a tendency to outward relaxation (see Table 1). We must emphasize that surface relaxation is important to get the local modifications of force constants.

The dispersion curves for bulk copper calculated in the harmonic approximation are presented in Fig. 1. The agreement with experiments [11] is excellent. Apart from the top of the spectrum at points X and L where the deviation between calculated and experimental frequencies is around 0.2 THz , everywhere else the deviation is less than 0.1 THz . Note also that the shallow minimum at W in the lowest frequency band along XWX is perfectly well reproduced only with a second neighbor potential.

Finally we must note that the surface energies of the three low index surfaces, even though not included in the fit, are significantly improved with respect to ab initio data [12] compared with the results of the conventional second moment potential in which $\alpha = 1/2$ (see Table 2). Moreover,

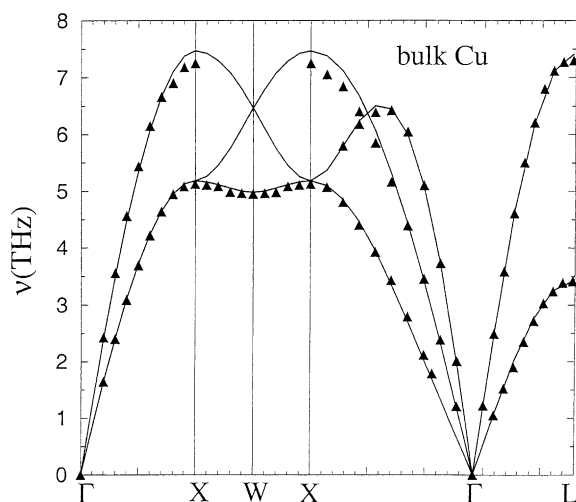


Fig. 1. Phonon dispersion curves of bulk copper. The full lines correspond to the calculated dispersion curves and the triangles to the phonon frequencies measured from neutron inelastic-scattering experiments (Ref. [11]). Each segment along the path $\Gamma(\Delta)X(Z)W(X)\Gamma(\Lambda)L$ is proportional to its length in reciprocal space.

Table 2

Relaxed surface energies (in eV/atom) for the three low index surfaces using the empirical potential (1) with $\alpha = 1/2$ and $2/3$ compared to ab initio results [12]

Surface	$\alpha = 1/2$	$\alpha = 2/3$	Galanakis et al.
(111)	0.36	0.47	0.67
(100)	0.45	0.57	0.87
(110)	0.71	0.91	1.33

the dimer bond length is in good agreement with ab initio calculations [13].

In conclusion, the potential that we have determined describes correctly all the bulk properties and seems to have a high degree of transferability

Table 1

Variation of the surface relaxation of low index surfaces as a function of the cut-off radius R_c

Surface	$R_1 < R_c < R_2$	$R_2 < R_c < R_3$	$R_3 < R_c < R_4$	$R_4 < R_c < R_5$	Experiment
(111)	-2.7%	-1.9%	-1.0%	-0.6%	[-0.7%, 0.7%]
(100)	-4.8%	-1.7%	-0.7%	0%	[-1.1%, -2.1%]
(110)	-11%	-5.3%	-3.2%	-1.9%	[-5.3%, -10%]

R_n is the radius of the n th coordination sphere. The potential is characterized by $\alpha = 0.666$, the four other parameters are chosen to satisfy the bulk equilibrium equation and to fit E_c , B , C and C' with a least mean square process. Lower and higher limits for the relaxation, derived from several experiments, are given in the last column.

which we are going to confirm by calculating the surface vibrations of low index surfaces. Then we will use it for the study of vicinal (high index) surfaces. In all cases we have used a slab geometry and the two-dimensional (2D) Bloch theorem. The different 2D Brillouin zones corresponding to the surfaces studied in this paper are shown in Fig. 2. They correspond to the five (2D) Bravais lattices: the square lattice ((100) surface), the rectangular

lattice ((110), (211) surfaces), the hexagonal lattice ((111) surface), the centered rectangular lattice ((2p-1,1,1), (551), (331) surfaces) and the oblique lattice ((532) surface). In Fig. 2 we have also indicated the different symmetry points defining the path along which the phonon spectrum is calculated and the irreducible part of the Brillouin zone defining the domain of the special \mathbf{k}_{\parallel} points [14] used for the calculation of thermodynamical quantities such as the vibrational free energy or the root mean square displacements.

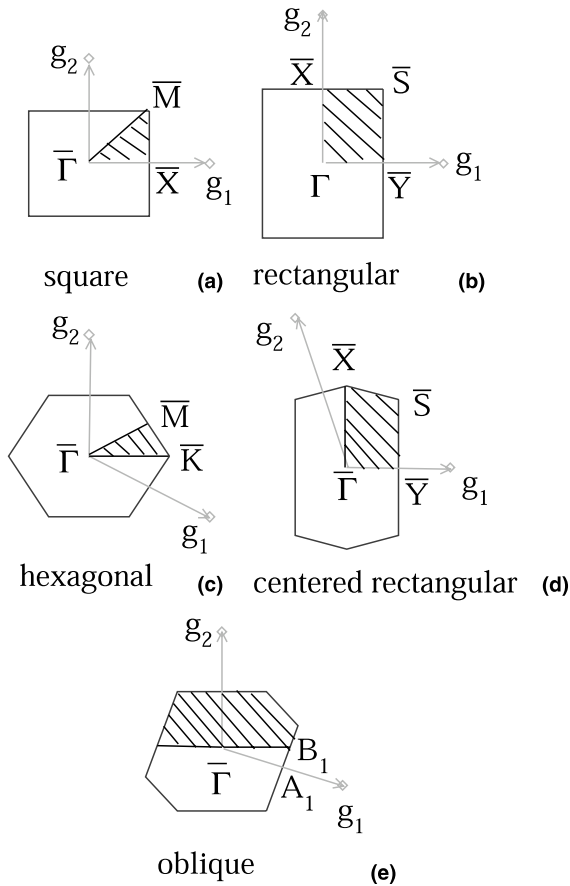


Fig. 2. The surface Brillouin zones built from the elementary vectors \mathbf{g}_1 and \mathbf{g}_2 defining the reciprocal lattice. The hatched area is the irreducible part. Particular points are labelled as usual. (a) Square lattice: (100) surface. (b) Rectangular lattice: (110), $p(111) \times (100)$ (p odd), $p(111) \times (\bar{1}11)$ (p even) surfaces. (c) Hexagonal lattice: (111) surface. (d) Centered rectangular lattice: $p(111) \times (100)$ (p even), $p(111) \times (\bar{1}11)$ (p odd), $p(100) \times (111)$ and $p(110) \times (111)$ surfaces. (e) Oblique lattice: (532) surface.

3. Vibrations at low index surfaces

In this section we present the surface projected band structure of phonons for the three low index surfaces (111), (100) and (110) (Fig. 3). The case of Cu(100) has been discussed in details in a preliminary account of this work [13]. For the sake of comparison with the other two surfaces, we just give here its projected band structure (Fig. 3b), calculated with a slab of 75 atomic layers, which shows an excellent agreement with EELS and IHAS experiments [15–17].

The surface projected dispersion relations of phonons for a slab with 75 layers of Cu(111) are shown in Fig. 3a and compared to experimental data [18–20]. It is seen that the Rayleigh wave (S_1) dispersion curve is very accurately reproduced. Note that, in particular, its frequency is higher at \bar{K} than at \bar{M} whereas calculations based on a single force constant give an almost flat band along $\bar{M}\bar{K}$ [20]. The surface phonon S_2 at \bar{M} is found at 6.65 THz instead of 6.35 THz from experiments. The longitudinal resonances are clearly seen along $\bar{\Gamma}\bar{K}$ whereas with our localization criterion they are revealed by the calculation only partly along $\bar{\Gamma}\bar{M}$.

Finally Fig. 3c gives the surface projected dispersion relations of phonons for a slab of 75 layers of Cu(110). The surface features are compared with those observed and discussed in details in the work of Zeppenfeld et al. [21] using high resolution IHAS experiments. Along $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ three localized (or resonant) surface dispersion curves are observed at low frequencies ($\nu < 4$ THz). The lowest one is the Rayleigh wave S_1 and its frequency is in perfect agreement with our calculations up to the middle

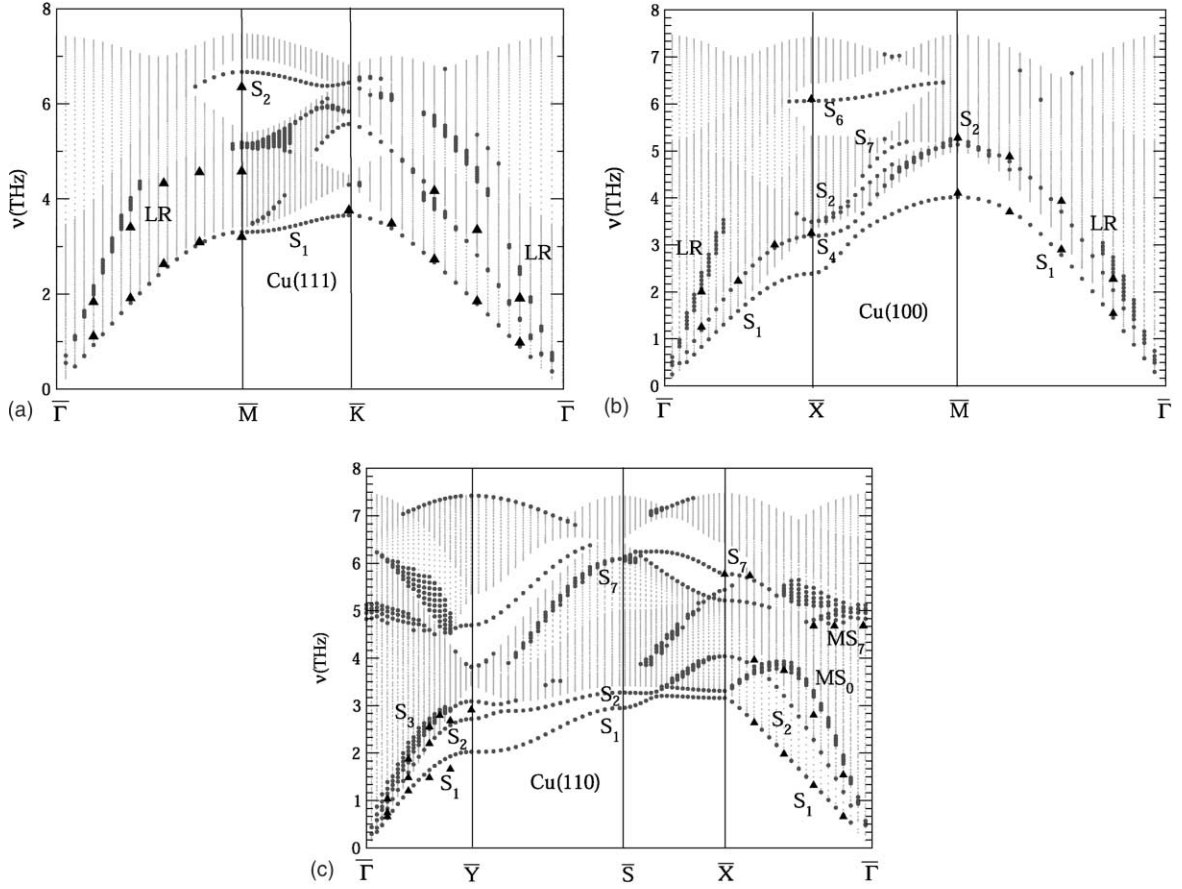


Fig. 3. Frequency spectrum of phonons for the low index surfaces of Cu as a function of $\mathbf{k}_{//}$ along a given path in the surface Brillouin zone. Each segment is proportional to its length in the reciprocal space. Bulk states are represented by small dots. Localized and resonant states are denoted by heavy dots and labelled with the usual notations. Only the modes with a weight larger than 6% of the total weight on the first two layers are shown. (a) (111) surface along $\bar{\Gamma}\bar{X}\bar{M}\bar{K}\bar{\Gamma}$ (see Fig. 2c). The slab is 75 layer thick. Experimental points (full triangles) are taken from Refs. [18–20]. (b) (100) surface along $\bar{\Gamma}\bar{X}\bar{M}\bar{\Gamma}$ (see Fig. 2a). The slab is 75 layer thick. Experimental points (full triangles) are taken from Refs. [15–17]. (c) (110) surface along $\bar{\Gamma}\bar{Y}\bar{S}\bar{X}\bar{\Gamma}$ (see Fig. 2b). The slab is 75 layer thick. Experimental points (full triangles) are taken from Ref. [21].

of $\bar{\Gamma}\bar{Y}$. One must note that at higher values of $\mathbf{k}_{//}$, S_1 appears as a very weak structure in the IHAS spectra. Consequently its frequency should be rather difficult to get accurately. Thus our calculated curve may be in the error bars of the experiments (which are not given in Ref. [21]). The other two curves, i.e., the transverse mode E (denoted as S_2 in Ref. [22]) which is a true surface phonon near \bar{Y} and the surface transverse mode S_3 are almost perfectly reproduced. Along $\bar{\Gamma}\bar{X}$ the Rayleigh wave dispersion curve (S_1) coincides with experi-

ment. The frequency of the MS_0 resonance is in good agreement with experiments, although not so perfect as for S_1 . In addition, the gap mode S_7 around \bar{X} and the resonance MS_7 around $\bar{\Gamma}$ are well obtained. Finally the horizontal shear mode S_2 is not detected by experiment. No experimental data are available at the \bar{S} point. The only possible comparisons are with the frozen phonon ab initio method by Rodach et al. [22] and EAM calculations by Sklyadneva et al. [8]. Three surface phonons are clearly identified S_1 , S_2 and S_7 . Their

frequencies are 2.9, 3.2, 6.1 THz in our calculations to be compared with 2.8, 3.1, 5.7 THz in Ref. [22] and 2.7, 3.0, 6.2 THz in Ref. [8], respectively.

In conclusion, our potential gives the bulk and low index surface phonon spectra with a very good accuracy and thus we believe that it can be confidently used to study the vibrations of vicinal surfaces.

4. Vibrations at vicinal surfaces

Let us now present our results on vicinal surfaces. For all surfaces the coordinate system is chosen such that z is normal to the vicinal plane and $x(y)$ is perpendicular (parallel) to the step edges. We begin by discussing the multilayer relaxation of vicinal surfaces and extract its main characteristics. In the next section the phonon dispersion curves are analyzed, starting with a summary of the results obtained on the (211) and (511) surfaces that have already been presented in a previous paper [13]. We then discuss in more details the $p(100) \times (111)$ or $(2p-1,1,1)$ surfaces with increasing terrace widths ($p = 2, 3, 4$ and $p = 9$), and compare our results to existing IHAS [5] and EELS [6] experimental data, i.e., for $p = 3$ ((511) surface) and $p = 9$ ((17,1,1) surface). The case of three vicinal surfaces with the same terrace width $p = 3$ but different terrace orientations: $3(111) \times (100) = (211)$, $3(110) \times (111) = (551)$ and $3(111) \times (11\bar{1}) = 2(110) \times (111) = (331)$ is also presented. Finally the kinked vicinal surface (532) for which EELS [6] experimental results are also available, is discussed. In the last section the phonon LSDOS at $\bar{\Gamma}$ and \bar{X} of three stepped surfaces (211), (511) and (17,1,1) are studied in order to analyze in more details the localization of resonant and surface phonons.

4.1. Atomic relaxation

The determination of the equilibrium atomic structure is obtained by a standard conjugate gradient method, the iteration towards the equilibrium is achieved when the force is less than 10^{-5} eV/Å. Fig. 4 shows a typical displacement field for

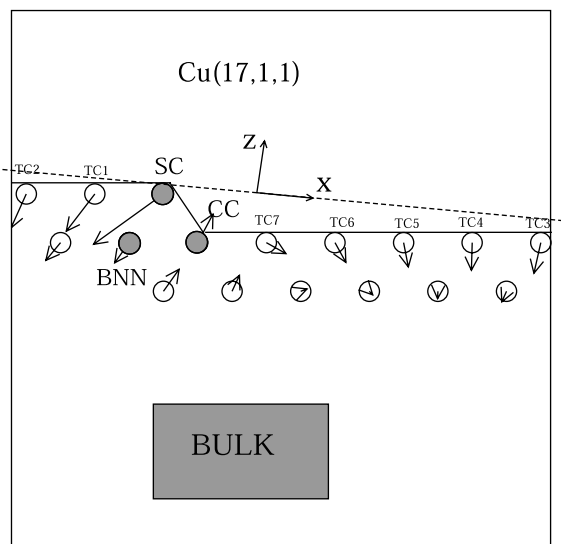


Fig. 4. Side view (perpendicular to the step edges) of the Cu(17,1,1) surface. The relaxation pattern of the atoms is indicated by arrows. All atomic displacements have been magnified compared with the interatomic distance. The labelling of the nine terrace atomic rows is: SC (outer edge), TC_n ($n = 1, \dots, 7$) (rows inside the terrace), CC (inner edge). BNN denotes a close-packed atomic row in the first vicinal atomic layer in which atoms have the bulk nearest neighbour coordination.

the (17,1,1) surface. Note that the displacements are not drawn with the same scale as the interatomic distance but have been magnified by the same multiplicative factor in order to get an easy visualization. All terrace atoms, save for the inner edge or corner chain (CC) atom, relax towards the bulk as on low index surfaces, however the direction of the relaxation varies with the atomic position, and one can identify a vortex-like structure, which has also been described in a recent paper by Prévot et al. [23]. The outer edge step atom (SC: Step Chain) shows the largest inward relaxation. The atoms denoted as BNN belong to the $(p+1)$ th layer, i.e., the first layer in which atoms have the bulk coordination. Since the SC atom strongly relaxes towards its nearest neighbour BNN, the SC-BNN distance exhibits the largest contraction compared to the equilibrium bulk nearest neighbour distance. As we will see later the shortening of the SC-BNN distance produces a stiffening of the associated force constant. To be

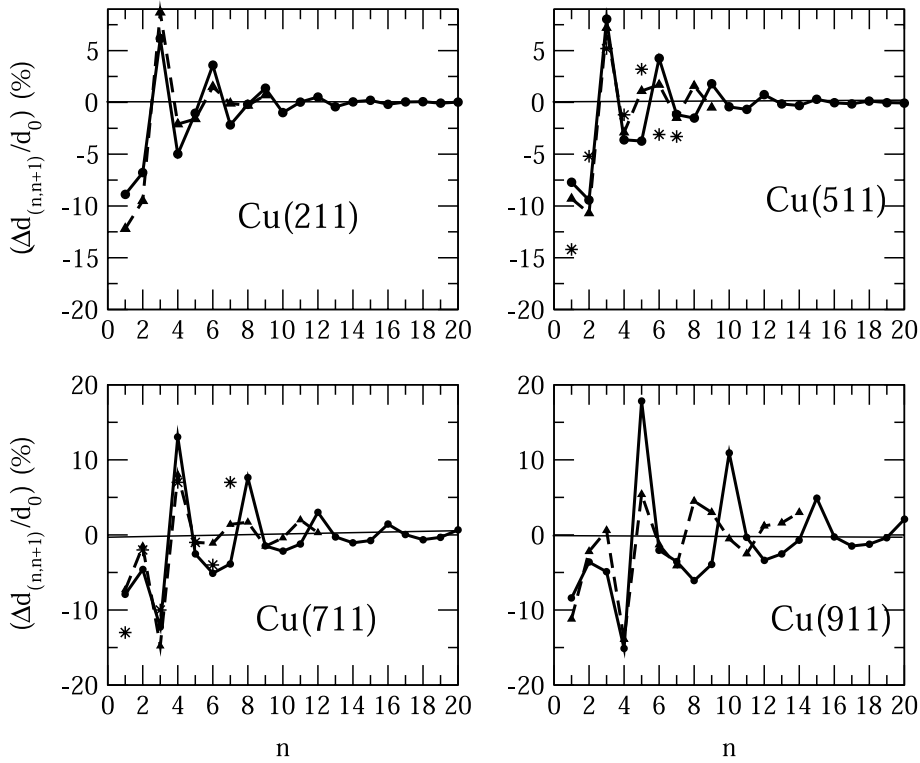


Fig. 5. Multilayer relaxation of (2 1 1), (5 1 1), (7 1 1) and (9 1 1) surfaces in percentage of the bulk interlayer spacing d_0 : full dots (our results), full triangles (ab initio results from Ref. [24]). Stars indicate experimental points from Ref. [25].

more quantitative we have calculated the multilayer relaxation of four different vicinal surfaces (2 1 1), (5 1 1), (7 1 1) and (9 1 1), for which ab initio data are available [24]. The results are shown in Fig. 5 and the agreement with these data is striking for the first outmost layers, but is less satisfactory for deeper layers. The difference is more pronounced for surfaces with wide terraces where the shift between the two types of calculations is noticeable. The origin of this discrepancy is clear: ab initio calculations are performed on thin slabs so that the number of layers is not sufficient to reach the bulk behaviour, contrary to empirical potential calculations for which the number of layers can be as large as necessary. Note that our results are in good agreement with EAM calculations [8]. Finally the agreement with experiments [25] is quite reasonable. The equilibrium structure of a vicinal surface with a given terrace width p being

known, it is straightforward to calculate the corresponding step energy per step atom $E_{\text{step}}(p)$ using the following equation [26]:

$$E_{\text{step}}(p) = E_S(p) - (p - 1 + f)E_S(\infty) \quad (2)$$

where $E_S(p)$ is the surface energy per surface atom of a vicinal surface with p atomic rows in the terrace (including the inner edge), $E_S(\infty)$ is the surface energy per atom of an infinite surface with the same orientation as the terrace and f is a geometrical factor determined by the projection of the ledge onto the terrace. $E_{\text{step}}(p)$ is varying with p as a result of step–step interactions. The step energy of an isolated step is obtained in the limit $p \rightarrow \infty$. In Fig. 6 we have presented the step energy per step atom for the vicinal surfaces $p(100) \times (111)$ and $p(111) \times (100)$ with p ranging from 2 to 9. $E_{\text{step}}(p)$ is strictly decreasing when p increases as expected from a calculation based on a semi-empirical

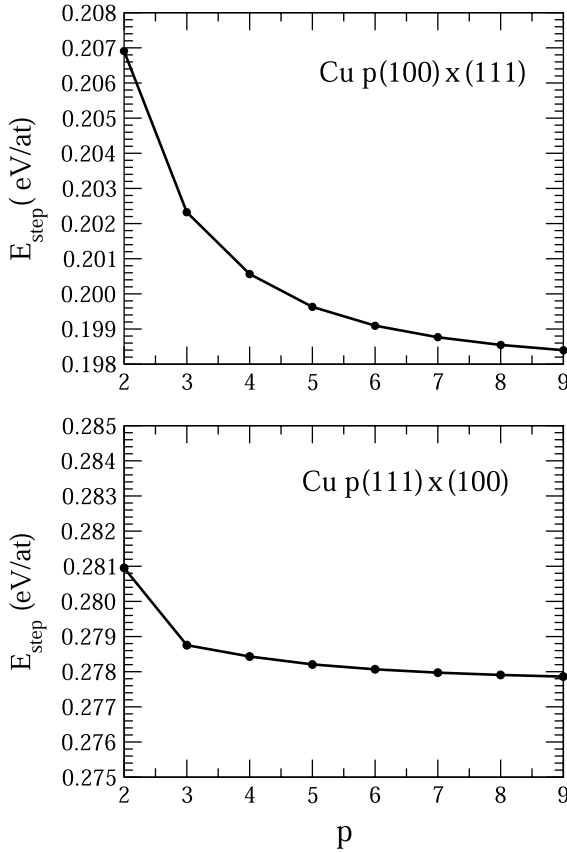


Fig. 6. Variation of the step energy per step atom of the $p(100) \times (111)$ and $p(111) \times (100)$ vicinal surfaces as a function of the terrace width p . The geometry has been fully relaxed.

potential, since no oscillatory electronic effects [1,2] are taken into account, and this variation is due to “purely” elastic step–step interaction which is known to be repulsive. Indeed, with a semi-empirical potential limited to second neighbours on a rigid lattice the step energy is found to be independent of p [3,4].

4.2. Surface projected phonon band structures

In our calculations the number of layers in a slab is $p \times 75$. A mode is considered as being a surface or resonant state if the sum of its weights on the first $p + 1$ layers is larger than 6% of the total weight.

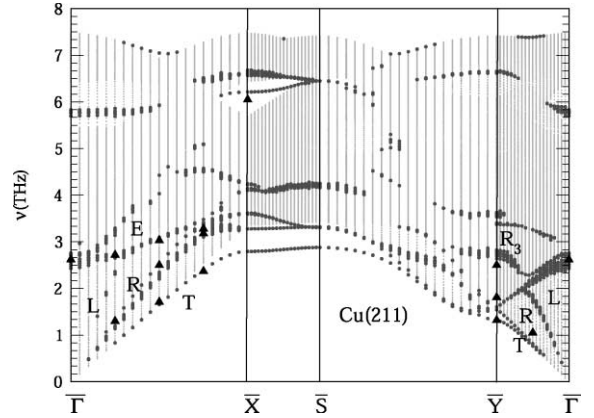


Fig. 7. Same caption as in Fig. 3 for the (211) surface. The prominent surface features are denoted with the same notations as in Ref. [5] and the localization criterion is 6% on the first four layers. Experimental points are taken from Ref. [5] except for the highest frequency at \bar{X} which corresponds to the EELS data of Ref. [6].

In a previous paper [13] we discussed in details the dispersion curves of the (211) (or $3(111) \times (100)$) and (511) (or $3(100) \times (111)$) surfaces for which experiments have been carried out using IHAS [5] and EELS [6]. We will therefore briefly recall their main features (see Figs. 7 and 8b). Let us consider the $\bar{\Gamma}\bar{X}$ and $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ directions corresponding to directions of propagation parallel and perpendicular to the step edges, respectively. Along the $\bar{\Gamma}\bar{X}$ direction a transverse mode (T) horizontally polarized, a Rayleigh mode (R) and a longitudinal mode (L), which are purely terrace modes are found on these surfaces. There are also several step modes (E) starting from $\bar{\Gamma}$: two around 2–3 THz and one around 6 THz. For the (511) surface a longitudinal mode (L) starting at $\bar{\Gamma}$ around 2 THz and ending at \bar{X} around 4.5 THz is also found. Modes propagating perpendicularly to the step (along $\bar{\Gamma}\bar{Y}$) can be qualitatively described as resulting from a “backfolding” [27] of the Rayleigh and transverse modes. However, they have slightly different frequencies due to the confinement of the vibration perpendicular to the steps: a smaller terrace width leads to higher frequencies, similarly to the behaviour of electronic states [2].

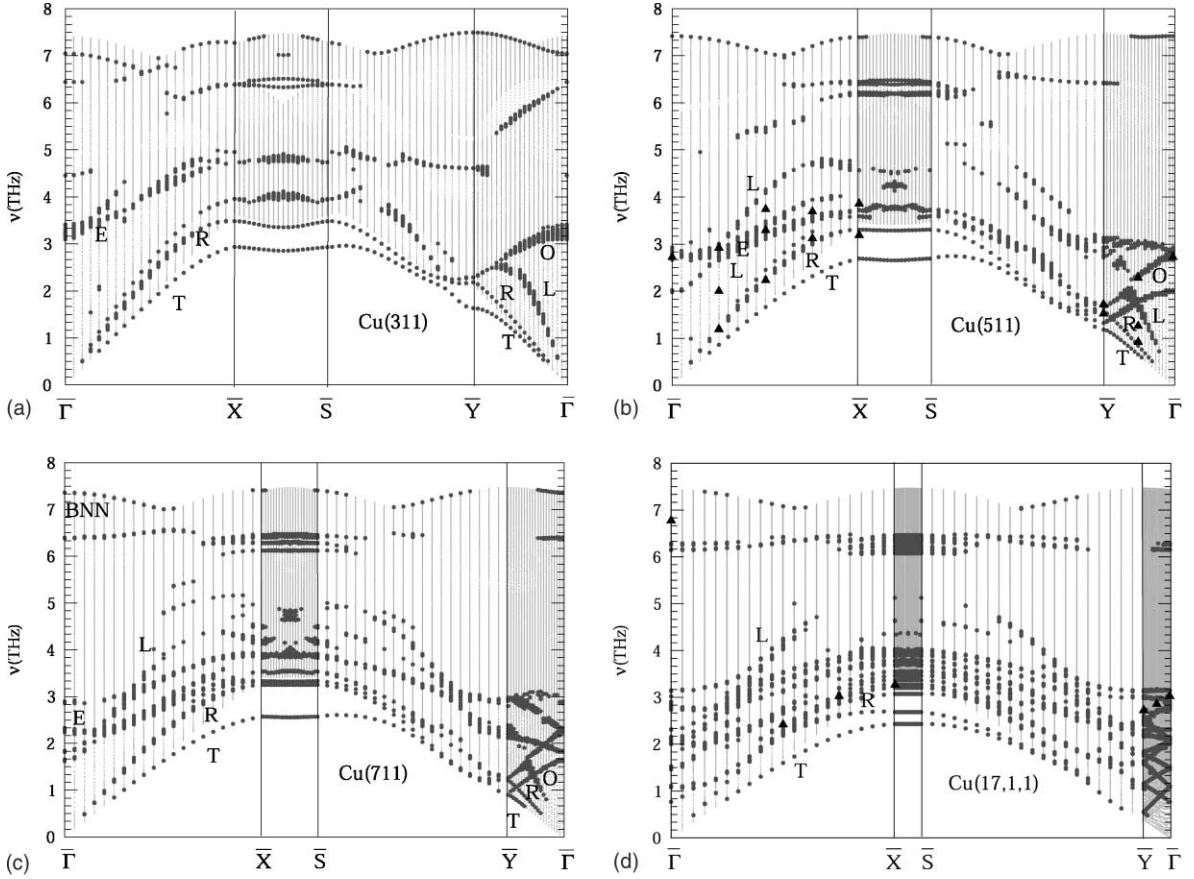


Fig. 8. Same caption as in Fig. 3 for the (311) (a), (511) (b), (711) (c) and (17,1,1) (d) surfaces but the localization criterion is 6% on the first 3, 4, 5 and 10 layers, respectively. Experimental points are available for (511) taken from Ref. [5] and for (17,1,1) taken from Ref. [6].

Let us now analyze the behaviour of the projected surface band structure as the terrace width increases. For this purpose we have considered the $p(100) \times (111)$ surfaces for $p = 2, 3, 4$ and 9, presented in Fig. 8. First of all a small gap is present for $p = 2$ (i.e., the (311) surface) between \bar{X} and \bar{S} and disappears as soon as p is larger than 2. This can be easily understood since as p increases, the area of the 2D Brillouin zone decreases and the height of the surface adapted bulk Brillouin zone [28], i.e., the sampled domain of k_z for a given \mathbf{k}_{\parallel} increases accordingly. Therefore more and more bulk states corresponding to lines with no symmetry in the 3D Brillouin zone are sampled. This explains the absence of gaps and of true

surface states inside the bulk bands when $p > 2$. Let us now study in details the $\bar{\Gamma}\bar{X}$ and $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ directions.

Along $\bar{\Gamma}\bar{X}$ the dispersion curves of all surfaces show some common features (T,R,E). The main difference is an increasing number of surface resonances with neighbouring frequencies associated with different terrace sites, leading to an overall “blurring” of the surface dispersion curves. However one can still clearly distinguish the transverse mode T which becomes a true surface state separated from the bulk when approaching \bar{X} . The Rayleigh mode R is also easily identified for small p since it is slightly separated from the bulk edge at \bar{X} for $p \leq 4$ but, when p exceeds 4, the lower

frequency of the bulk band decreases and gets very close to the maximum of the Rayleigh mode (around 3.2 THz) as expected from the (100) surface dispersion curves in which S_4 at \bar{X} is at the limit of the bulk edge. Moreover for the (17,1,1) surface, true surface states appear around \bar{X} above the transverse mode, but below the Rayleigh mode, so that the Rayleigh mode is more difficult to identify. These surface states should disappear for larger terrace widths since they are not present on the (100) surface. There is also a clear surface state near \bar{X} (6.4 THz) which progressively extends along $\bar{\Gamma}\bar{X}$ with almost no dispersion as p increases, its weight being more important around \bar{X} . This is the signature of the S_6 surface state observed on the (100) surface. An analysis of the polarization of this surface mode shows that it is purely longitudinal (y polarization, i.e. parallel to the step edge) at the \bar{X} point as the S_6 surface state, but becomes a transverse mode (x polarization, i.e. perpendicular to the step edge) when extending towards the $\bar{\Gamma}$ point. The step edge states (E) starting at $\bar{\Gamma}$ around 3 THz observed experimentally on the (511) surface also exist at a higher frequency on the (311) surface, and remain when the width of the terrace increases. However it becomes somewhat blurred. Finally the longitudinal surface mode (L) identified on the (511) surface is present for all terrace widths, starting at $\bar{\Gamma}$ around 2 THz and ending at \bar{X} around 4.5 THz.

Along $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ there is a common backfolded structure of the transverse and Rayleigh modes. This backfolding leads to optical branches (O) separated by gaps, their number increasing with the terrace width. These optical modes have been observed experimentally on the (511) [5] and also on the (17,1,1) surface [6], in excellent agreement with our calculation.

Let us now consider the case of the (331) = $3(111) \times (11\bar{1})$ and (551) = $3(110) \times (111)$ surfaces (Fig. 9). At the first glance the two surface projected phonon band structures are very similar since (331) can also be regarded as the $2(110) \times (111)$ surface. The $\bar{\Gamma}\bar{X}$ direction is interesting to compare with the same direction in the (110) surface since it is parallel to a closed-packed chain of atoms both in (331) or (551) and (110) sur-

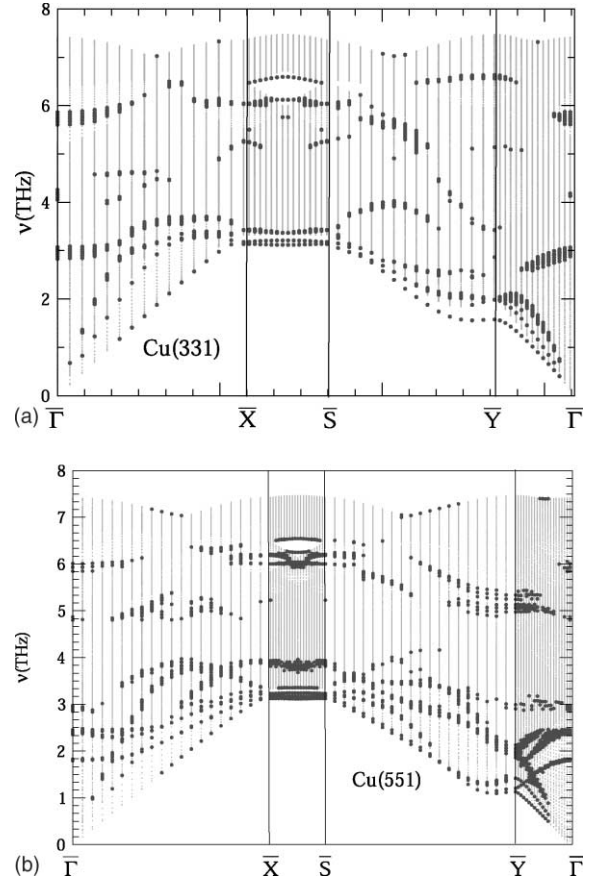


Fig. 9. Same caption as in Fig. 3 for the (331) (a) and (511) (b) surfaces but the localization criterion is 6% on the first four layers.

faces. Indeed one can identify three acoustical surface modes and an optical mode around 6 THz on the vicinal surfaces corresponding to the 5 THz mode on the flat (110) surface. Let us also note the existence of a small gap between \bar{X} and \bar{S} at high frequencies which shrinks when the terrace width increases.

The (532) surface is a kinked surface with (111) terrace orientation, (100) step orientation and $(11\bar{1})$ kink orientation (Fig. 10). The vectors \mathbf{a}_1 joining two kink atoms of the same step and \mathbf{a}_2 joining two kink atoms of adjacent steps define the (2D) oblique surface lattice. The slab used for the calculation contains 300 layers. The phonon band structure has been computed along the lines $\bar{\Gamma}B_6$

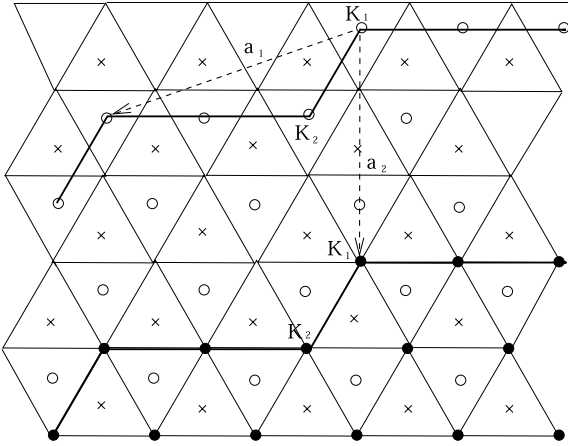


Fig. 10. Schematic top view of the kinked (532) surface. K_1 and K_2 denote the outer and inner kink sites, respectively.

$(\bar{\Gamma}B_n = n\bar{\Gamma}B_1)$ parallel to \mathbf{a}_1 and $\bar{\Gamma}A_1\bar{\Gamma}A_2\bar{\Gamma} = 4\bar{\Gamma}A_1$ parallel to the step edge drawn in the inset of

Fig. 11 since experimental data are available along these lines [6]. Actually the calculation along the second direction exhibits a periodicity, since this line joins the centers $\bar{\Gamma}$ of two adjacent Brillouin zones, and a symmetry with respect to the A points (see the inset of Fig. 11). In Fig. 11 the surface projected band structure is shown and resonant modes localized on the outer kink site (K_1) along $\bar{\Gamma}B_6$ and on the inner kink site (K_2) along $\bar{\Gamma}A_n$ are singled out. The agreement with experiments is rather good: the flat optical mode found between B_4 and B_6 is clearly visible around 3 THz. The acoustical mode along $\bar{\Gamma}A_n$ is more difficult to follow precisely but the existence of an inner kink mode with a dispersion curve close to the experimental one is obvious, in particular the parabolic shape with a maximum at A_2 . The position of the theoretical maximum is slightly larger than the experimental one of about 0.4 THz but the overall agreement is convincing.

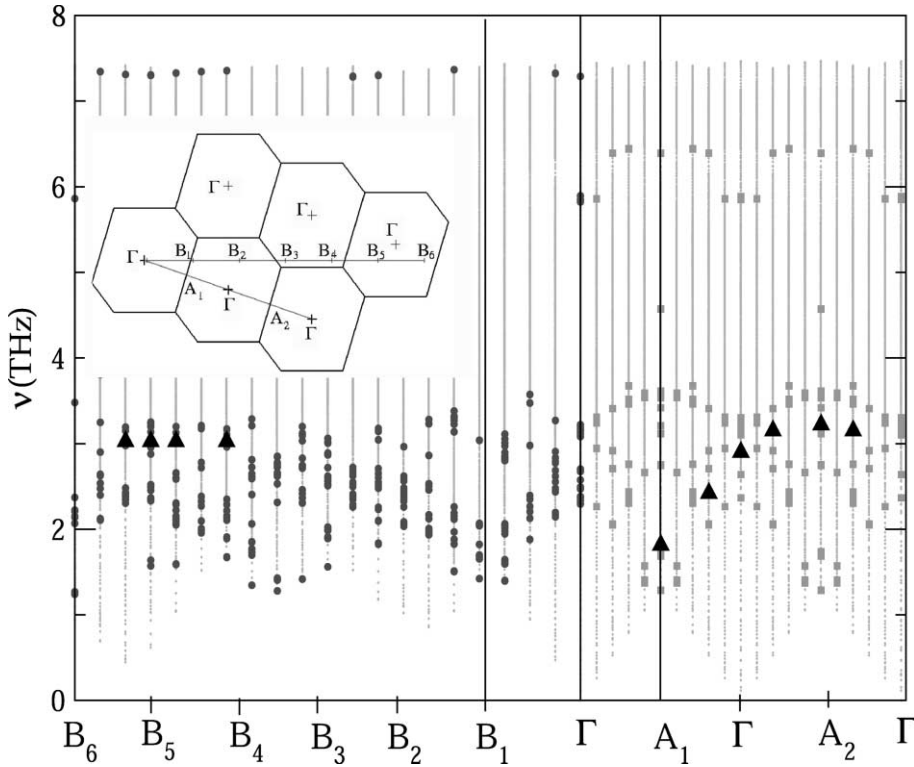


Fig. 11. The surface projected phonon band structure of Cu(532) calculated along the lines shown in the inset. Bulk states are represented by small dots. The states resonant or localized on the outer(inner) kink site along $\bar{\Gamma}B_n$ ($\bar{\Gamma}A_n$) are marked as heavy dots (grey squares). The experimental data (full triangles) are taken from Ref. [6].

Table 3

Calculated change (Δr) of the bond length, of its vertical component (Δz) and of the force constant (Δk_{zz}) in percentage, between the step atom and its BNN, for the two vicinal surfaces, (5 1 1), (17,1,1) and the kinked surface (5 3 2)

Surface	Δr	Δz	Δk_{zz}
(5 1 1)	−2.6%	−3.0%	44%
(17,1,1)	−2.8%	−2.7%	50%
(5 3 2)	−3.7%	−3.9%	66%

Finally there is a very specific mode present on almost all the dispersion curves at the top of the bulk band edge at \bar{T} . This state is purely localized on the BNN atom. EELS experiments [6] have detected a surface phonon either slightly below the top of the bulk edge (17,1,1) surface and above the bulk edge for the (2 1 1) and (5 3 2) surfaces. Our calculations do not reproduce this surface mode at least when it is above the bulk edge, however it is likely associated with a BNN localized mode as will be shown in the next section. Its existence is closely related to the shortening of the BNN-SC bond length, producing a stiffening of the force constant. In Table 3 we give the contraction of the bond length between BNN and SC, and the corresponding stiffening of the force constant. It seems that this stiffening, even though as large as 40–66%, is not sufficient to obtain a surface state above the bulk edge. It is however interesting to note that in the case of the (5 3 2) surface the stiffening of the force constant is the largest and it also corresponds to the localized mode of highest frequency observed experimentally.

4.3. Local spectral densities of states

The LSDOS at a given value of $\mathbf{k}_{//}$ is

$$\begin{aligned}
 n_i(\nu, \mathbf{k}_{//}) &= \sum_{\alpha} n_{i\alpha}(\nu, \mathbf{k}_{//}) \\
 &= \sum_{\alpha, n} |e_{i\alpha}(\nu_n, \mathbf{k}_{//})|^2 \delta(\nu - \nu_n)
 \end{aligned} \quad (3)$$

where $e_{i\alpha}$ is the α component on atom i of the eigenvector of the reduced dynamical matrix $D(\mathbf{k}_{//})$ corresponding to the wave vector $\mathbf{k}_{//}$ and frequency ν_n . It provides an information complementary to the projected band structure since it allows to

determine the localization of each mode on the different atomic sites of the slab and, when decomposed into x , y and z directions, its polarization. In Fig. 12 we present the LSDOS of three stepped surfaces (2 1 1), (5 1 1) and (17,1,1) at \bar{T} and \bar{X} , for three different sites: the step edge site (SC), the BNN site, a terrace site and a bulk site. In the case of (17,1,1) we have averaged the LSDOS over all terrace sites save for the outer and inner edges. The LSDOS of the (2 1 1) and (5 1 1) surfaces show some similarities, in particular the folded Rayleigh mode (FR) around 2.7 THz at \bar{T} , the transverse (T) mode around 2.7 THz and the Rayleigh mode around 3.2 THz at \bar{X} . Moreover the (2 1 1) surface exhibits clear step modes (E) (2.4 THz at \bar{T} and 3.6 THz at \bar{X}) which are also found on the (5 1 1) surface. However the (5 1 1) surface shows a longitudinal mode around 2 THz at \bar{T} which does not exist on the (2 1 1) surface. The case of the (17,1,1) surface is more complex due to the presence of many structures: at \bar{T} the multiple backfolding of the Rayleigh mode produces several peaks (at least seven) between 0 and 3.2 THz, and at \bar{X} two peaks appear between the transverse mode and the Rayleigh mode, as expected from the phonon dispersion curves of Fig. 8d. In contrast one can more easily identify a step mode with a small dispersion starting at \bar{T} around 2.8 THz and ending at \bar{X} around 3.8 THz. Let us now consider the structures found at higher frequencies. We note the existence of a pseudo-gap in the bulk SDOS at \bar{X} around 6 THz which is filled with surface resonant modes for the (5 1 1) and (17,1,1) surfaces. In the same domain of frequencies the (2 1 1) surface exhibits an absolute gap in which a surface mode is found. For all surfaces the LSDOS of the BNN site is sharply peaked at the top of the spectrum both at \bar{T} and \bar{X} as already discussed in the preceding section.

5. Vibrational thermodynamical functions

In this section we present our results on thermodynamical quantities, limiting ourselves to the root mean square displacements and the vibrational free energy of steps. These quantities are obtained from a summation involving special $\mathbf{k}_{//}$

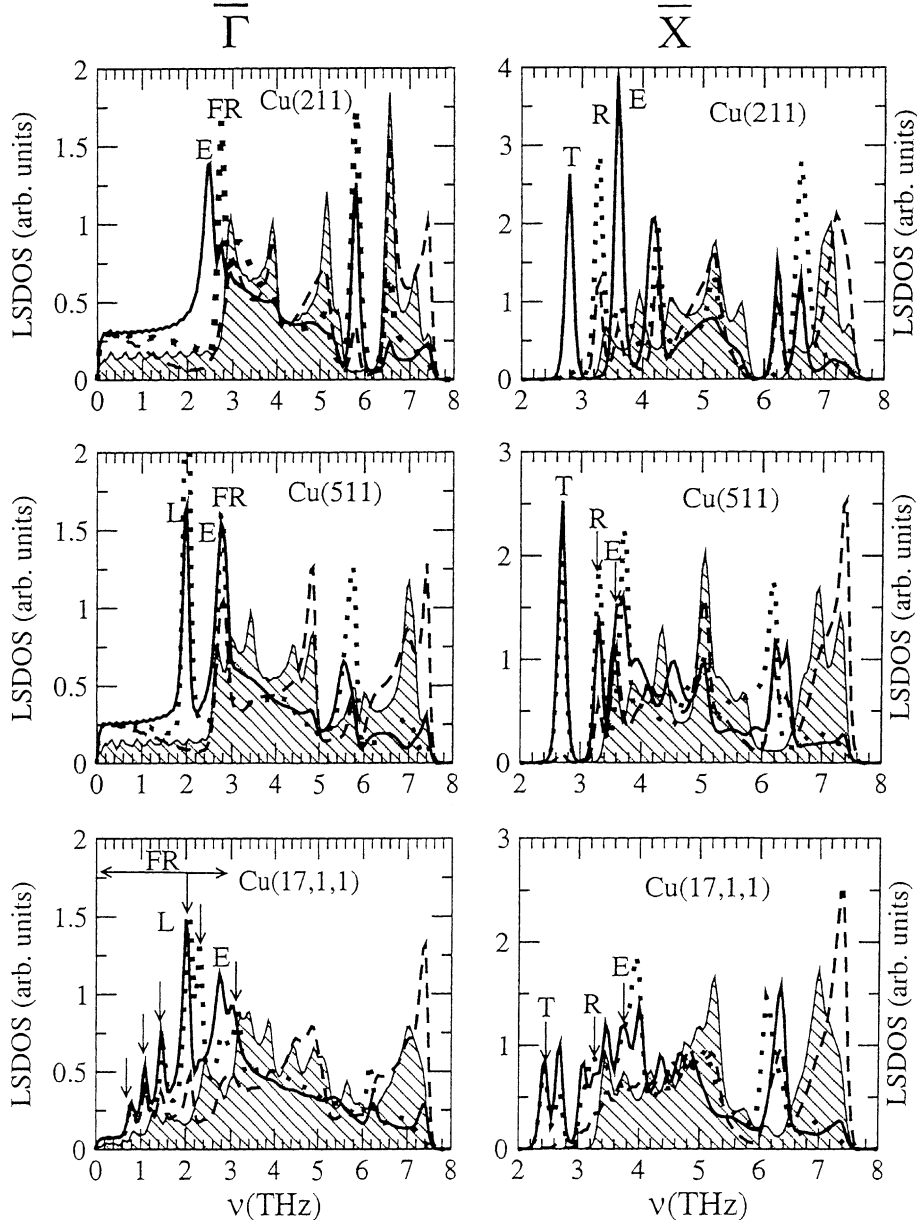


Fig. 12. The LSDOS at $\bar{\Gamma}$ and \bar{X} for the (211), (511) and (17,1,1) vicinal surfaces. The hatched area singles out the bulk SDOS. The LSDOS on the outer edge and BNN atoms are drawn as full and dashed lines, respectively. The dotted curves is an average LSDOS over the rows inside the terrace. The main features observed experimentally L: longitudinal, E: edge, T: transverse, FR: backfolded Rayleigh modes are indicated.

points belonging to the irreducible Brillouin zone (see Fig. 2). The convergence with respect to the number of $\mathbf{k}_{//}$ points has been carefully checked.

5.1. Root mean square displacements

Let us call u_x^i the α th Cartesian component of the displacement of atom i relative to its

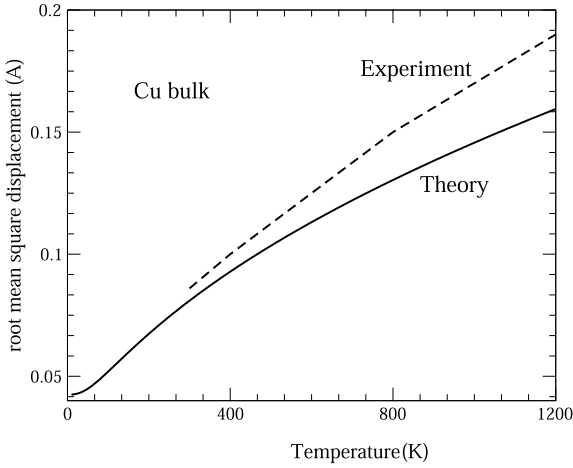


Fig. 13. Variation with temperature of the bulk root mean square displacement of a bulk Cu atom compared to experiments (Ref. [29]).

equilibrium position. The root mean square value of u_x^i (RMSD) is defined as:

$$\begin{aligned}\sigma_\alpha^i &= \sqrt{\langle (u_\alpha^i)^2 \rangle} \\ &= \frac{h}{8\pi^2 M} \int_0^\infty \frac{1}{v} \coth\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) n_{i\alpha}(\nu) d\nu\end{aligned}\quad (4)$$

where M is the mass of an atom, and $n_{i\alpha}(\nu)$ is the LSDOS of atom i in direction α , i.e., $n_{i\alpha}(\nu, \mathbf{k}_{//})$ defined in Eq. (3) and averaged over the 2D Brillouin zone. For bulk atoms, σ_α^i is isotropic: $\sigma_\alpha^i = \sigma^{\text{bulk}}$. In Fig. 13 we show the variation of σ^{bulk} as a function of temperature compared to the experimental data [29] which are available only for $T > 300$ K. Around 300 K experimental data and our theoretical results are very close to each other but for higher temperatures the harmonic approximation starts to break down and, as a consequence, the experimental curve is above the theoretical harmonic RMSD. Let us now consider the RMSD of atoms belonging to the three low index surfaces (111), (100) and (110) (Fig. 14) and denote σ_x and σ_y its components in the surface plane and σ_z its component perpendicular to it. For the (100) and (111) surfaces σ_x (or equivalently σ_y) is smaller than σ_z as expected from the

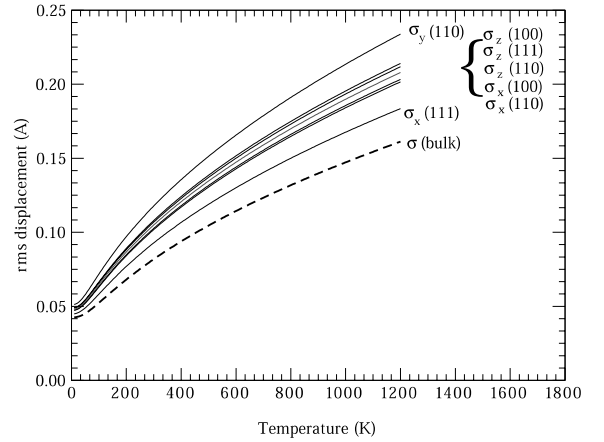


Fig. 14. Variation with temperature of the components of the root mean square displacements of atoms belonging to low index surfaces. The bulk one is given for comparison (dashed line).

high atomic density of the surface, particularly for the (111) surface. The (110) surface has a peculiar behaviour since x (along the nearest neighbour direction) and y (along the next nearest neighbour one) are not equivalent. We find that σ_y is the largest component. Finally we have calculated the RMSD along the x , y and z directions for the three atomic sites: outer edge, inner edge and BNN of the (17,1,1) surface. The results are shown in Fig. 15. Along the three directions, the RMSD of the outer edge atom is larger than that of the inner edge, both being larger than for the BNN atom. The same calculations have also been carried out for the (311) surface with almost identical results, proving that the RMSD depend only on the very local environment.

5.2. Vibrational free energy of steps

The contribution of vibrations to the free energy of a system which has a total phonon frequency density $n(\nu)$ is given by:

$$F^{\text{vib}}(T) = k_B T \int_0^\infty \ln\left(2 \sinh \frac{h\nu}{2k_B T}\right) n(\nu) d\nu \quad (5)$$

We have calculated the vibrational free energy as a function of temperature of the $p(100) \times (111)$

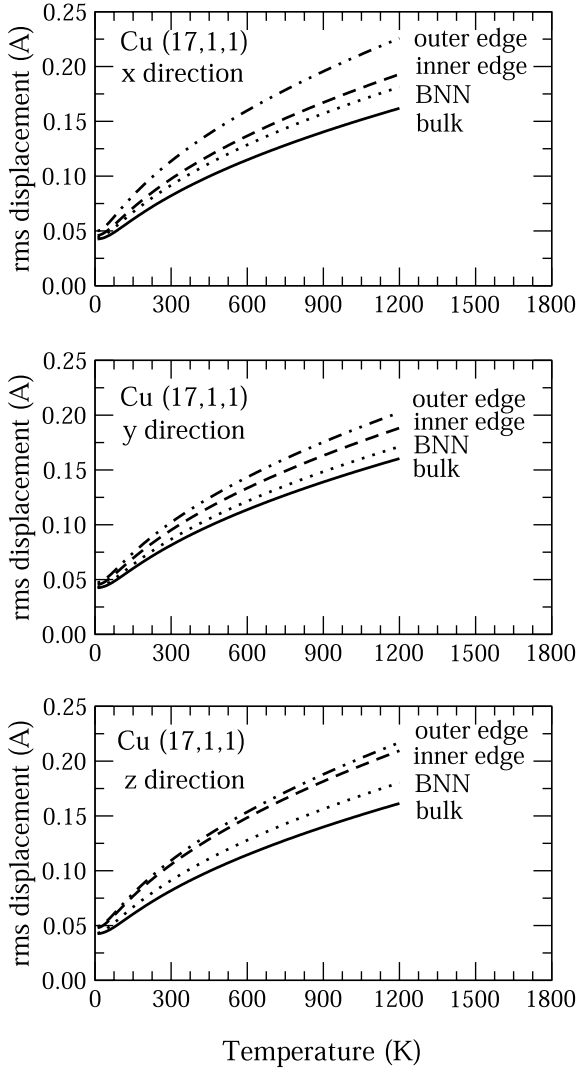


Fig. 15. Variation with temperature of the three components of the root mean square displacements of selected atoms of Cu(17,1,1). The bulk one is given for comparison (full line).

and $p(111) \times (100)$ vicinal surfaces for increasing terrace widths. The influence of this contribution to the total surface free energy on the occurrence of a faceting transition has been studied in details in our preceding papers [3,4]. From the vibrational free energy of vicinal surfaces, low index surfaces and bulk, the vibrational free energy of steps (per step atom) $F_{\text{step}}^{\text{vib}}(T)$ can be derived at any temperature using an equation similar to Eq. (2). In Fig.

16 we show $F_{\text{step}}^{\text{vib}}(T)$ as a function of temperature, for the $p(100) \times (111)$ and $p(111) \times (100)$ vicinal surfaces with $p = 2, \dots, 7$. The step vibrational free energy is of the order of a few meV and decreases with temperature, reaching its linear regime for T larger than 100 K when the entropy contribution becomes the leading term. More interestingly $F_{\text{step}}^{\text{vib}}(T)$ decreases in absolute value when the terrace width increases, i.e., phonons produce an attractive step–step interaction for these vicinal surfaces. This effect is clearly seen on the right part of Fig. 16, in which we have drawn the vibrational free energy of steps $F_{\text{step}}^{\text{vib}}$ as a function of the terrace width for various temperatures ranging from $T = 0$ to 500 K, since $F_{\text{step}}^{\text{vib}}$ clearly increases with p . Furthermore this attractive step–step interaction increases with temperature. The possibility of interactions between surface defects mediated by phonons has already been investigated by Cunningham et al. [30]. These authors have derived the phonon contribution to the free energy of interaction for an adatom pair on the (100) face of cubium using the Montroll–Potts model. It is noteworthy that they also found an attractive interaction. From Fig. 16 it appears that at room temperature the variation of the step energy with the terrace width may be of the same order of magnitude (a few meV) as the repulsive elastic one. Fig. 17 shows the variation of the step energy as a function of p including both the elastic and vibrational contributions at 300 K. The correction to the isolated step energy is small but the phonons change the curvature of the step energy and, surprisingly, may even modify its sign. In particular for the $p(111) \times (100)$ surfaces the step energy exhibits a minimum at $p = 3$, i.e., the step–step interactions are attractive. In addition, it must be kept in mind that electronic effects are far from being negligible, at least for small terrace widths (typically less than 10 atomic rows), and usually give rise to oscillatory interactions as shown in our previous works [1,2]. In conclusion the step–step interactions have many physical origins: elastic, phononic, electronic, dipolar present even at 0 K. Moreover at finite temperatures two entropic contributions should be added: the vibrational one and that arising from step fluctuations, the latter being limited by the non-crossing condition. All

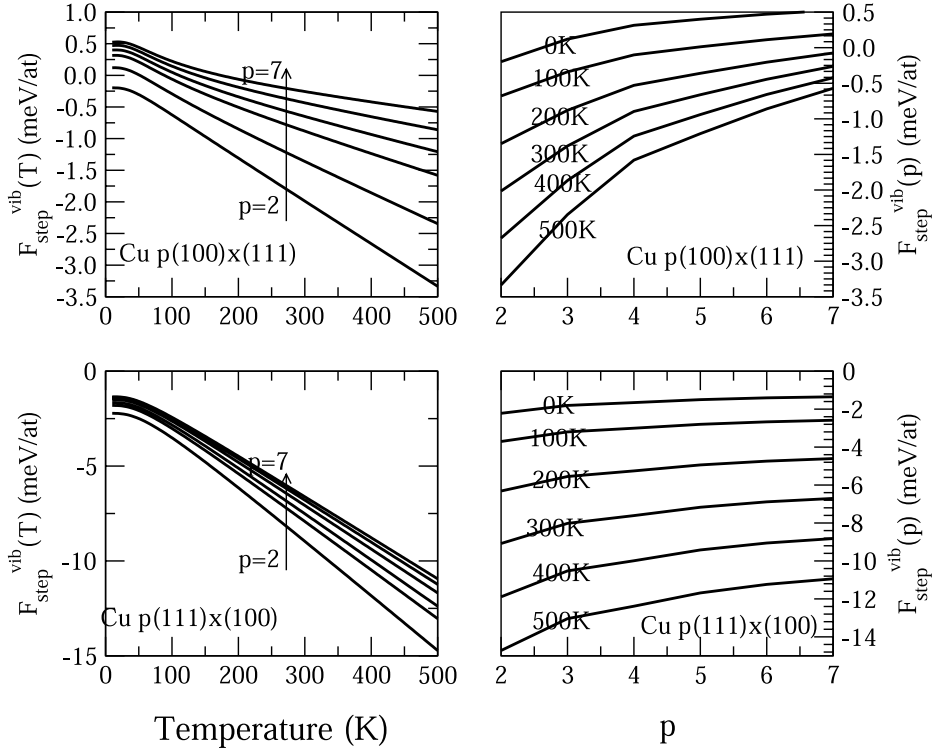


Fig. 16. The contribution of vibrations to the free energy of steps for $p(100) \times (111)$ and $p(111) \times (100)$: as a function of temperature for given values of p (left hand side), as a function of p for given temperatures (right hand side).

these interactions are very weak and thus difficult to calculate. Most of them have the same order of magnitude, at least in the range of medium terrace widths ($p < 10$) and may have different signs. Finally, let us briefly comment on the influence of phonons on the roughening transition temperature. According to Villain et al. [31] the $p(100) \times (111)$ FCC surfaces undergo a roughening transition at a temperature T_R satisfying the following equation:

$$\frac{w_p}{k_B T_R} \exp \frac{W_0}{k_B T_R} = 2 \quad (6)$$

where w_p is the energy necessary to move one step by an interatomic distance and W_0 is the kink energy. The parameter w_p is clearly related to the curvature of the free energy of steps as a function of p . The static calculation including relaxation at 0 K (Fig. 6) shows that w_p is positive and decreases

slightly due to phonons (Fig. 16). The contribution of vibrations to the kink free energy is negative due to the lowered coordination of the kink atom. It is then easily shown from Eq. (6) that T_R decreases when vibrational effects are taken into account. The effect is expected to be small and a quantitative determination would need to study kinked (100) vicinal surfaces in order to compute the kink vibrational free energy.

6. Conclusion

In conclusion we have been able to build a many-body empirical potential for Cu which accounts reasonably for the multilayer relaxation of vicinal surfaces and describes accurately the surface projected phonon band structure for low and high index (vicinal) surfaces in the harmonic ap-

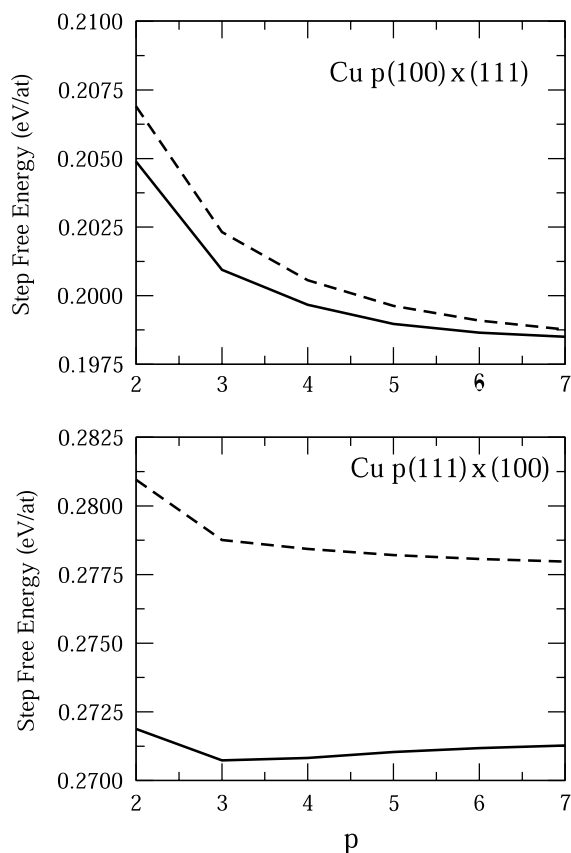


Fig. 17. Variation of the free energy of steps at 300 K as a function of p without (dashed line) and with (full line) the vibrational contribution.

proximation. Indeed, the dispersion curves of the localized or resonant modes due to the surface are in excellent agreement with existing experiments. These spectra have been used to compute vibrational thermodynamical quantities. The results on the root mean square displacements reveal that anharmonic effects become non negligible above room temperature. In addition we have calculated the contribution of vibrations to the free energy of steps as well as its variation with the step width. We have found that for the $p(100) \times (111)$ and $p(111) \times (100)$ vicinal surfaces the step–step interactions mediated by phonons are attractive, similarly to what has been found for the adatom–adatom interactions. It would be interesting to study other geometries of vicinal surfaces in order to check the generality of this property.

Acknowledgements

We are grateful to F. Lançon and H.J. Ernst for stimulating discussions.

References

- [1] F. Raouafi, C. Barreteau, M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, *Surf. Sci.* 482–485 (2001) 1413.
- [2] F. Raouafi, C. Barreteau, M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, *Surf. Sci.* 505 (2002) 183.
- [3] M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, C. Barreteau, F. Raouafi, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 056104.
- [4] F. Raouafi, C. Barreteau, D. Spanjaard, M.C. Desjonquères, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 045410.
- [5] G. Witte, J. Braun, A. Lock, J.P. Toennies, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 2165.
- [6] A. Kara, P. Staikov, T.S. Rahman, J. Radnik, R. Biagi, H.J. Ernst, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 5714.
- [7] A. Kara, S. Durukanoglu, T.S. Rahman, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 15489.
- [8] I.Yu. Sklyadneva, G.G. Rusina, E.V. Chulkov, *Surf. Sci.* 416 (1998) 17.
- [9] C.Y. Wei, S.P. Lewis, E.J. Mele, A.M. Rappe, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 10062.
- [10] J. Guevara, A.M. Llois, M. Weismann, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 11509.
- [11] R.M. Nicklow, G. Gilat, H.G. Smith, L.J. Raubenheimer, M.K. Wilkinson, *Phys. Rev.* 64 (1967) 922.
- [12] I. Galanakis, G. Bihlmayer, V. Bellini, N. Papanikolaou, R. Zeller, S. Blügel, P.H. Dederichs, *Eur. Phys. Lett.* 58 (2002) 751.
- [13] F. Raouafi, C. Barreteau, M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, *Surf. Sci.* 507 (2002) 748.
- [14] S.L. Cunningham, *Phys. Rev. B* 10 (1974) 4988.
- [15] M. Wuttig, R. Franchy, H. Ibach, *Z. Phys. B* 65 (1986) 71; M. Wuttig, R. Franchy, H. Ibach, *Solid State Commun.* 57 (1986) 445.
- [16] G. Benedek, J. Ellis, N.S. Luo, A. Reichmuth, P. Ruggerone, J.P. Toennies, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4917.
- [17] F. Hofmann, J.P. Toennies, J.R. Manson, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10155.
- [18] U. Harten, C. Woll, J.P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2308.
- [19] B.M. Hall, D.L. Mills, M.H. Mohammed, L.L. Kesmodel, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 5856.
- [20] C. Kaden, P. Ruggerone, J.P. Toennies, G. Zhang, G. Benedek, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 13509.
- [21] P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, K. Kuhnke, G. Comsa, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 12329.
- [22] Th. Rodach, K.-P. Bohnen, K.M. Ho, *Surf. Sci.* 296 (1993) 123.
- [23] G. Prévot, C. Cohen, D. Schmaus, P. Hecquet, B. Salanon, *Surf. Sci.* 506 (2002) 272.
- [24] R. Heid, K.P. Bohnen, A. Kara, T. Rahman, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 115405.

- [25] S. Walter, H. Baier, M. Weinelt, K. Heinz, Th. Fauster, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 155407, and references therein.
- [26] L. Vitos, H.L. Skriver, J. Kollár, *Surf. Sci.* 425 (1999) 212.
- [27] G. Armand, P. Masri, *Surf. Sci.* 130 (1983) 89.
- [28] M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, Springer Verlag, Berlin, 1993.
- [29] C.J. Martin, D.A. O'Connor, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10 (1977) 3521.
- [30] S.L. Cunningham, L. Dobrzynski, A.A. Maradudin, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 4643.
- [31] J. Villain, D.R. Grempel, J. Lapujoulade, *J. Phys. F* 15 (1985) 809.

